

MINISTÉRIO DA EDUCAÇÃO
UNIVERSIDADE FEDERAL DO RIO GRANDE DO SUL
ESCOLA DE ENGENHARIA
Programa de Pós-Graduação de Engenharia de Minas, Metalúrgica e de Materiais

**SÍNTESE E CARACTERIZAÇÃO DE REDES
TRIDIMENSIONAIS DE NANOTUBOS DE CARBONO
UTILIZANDO O COMPOSTO CATALISADOR A MAGNÉSIO-
FERRITA NANOESTRUTURADA**

Claudir Gabriel Kaufmann Junior

Porto Alegre

2017

MINISTÉRIO DA EDUCAÇÃO
UNIVERSIDADE FEDERAL DO RIO GRANDE DO SUL
ESCOLA DE ENGENHARIA
Programa de Pós-Graduação de Engenharia de Minas, Metalúrgica e de Materiais

**SÍNTESE E CARACTERIZAÇÃO DE REDES
TRIDIMENSIONAIS DE NANOTUBOS DE CARBONO
UTILIZANDO O COMPOSTO CATALISADOR A MAGNÉSIO-
FERRITA NANOESTRUTURADA**

Claudir Gabriel Kaufmann Junior

Mestre em Nanociências

Porto Alegre

2017

Tese apresentada ao programa de Pós-Graduação em Engenharia de Minas, Metalúrgica e de Materiais – PPGE3M como parte dos requisitos para a obtenção do título de Doutor em Engenharia.

Área de concentração: Ciência e Tecnologia dos Materiais.

Orientadora: Prof. Dra. Annelise Kopp Alves

Co-orientador: Prof. Dr. Carlos Pérez Bergmann

BANCA EXAMINADORA:

Prof. Dr. Felipe Amorim Berutti

Prof. Dr. Fernando Machado Machado

Prof. Dr. Sergio Roberto Mortari

Prof. Dr. Carlos Pérez Bergmann

Coordenador do PPGE3M

AGRADECIMENTOS

Escrever esta seção foi um desafio quase tão grande quanto desenvolver a própria tese. Foram tantas pessoas que estiveram presentes neste período da minha vida e que me ajudaram a persistir e terminar este trabalho que não teria como agradecer a todos em apenas uma página.

Desta forma gostaria de agradecer a todos estes, sem citar nomes, porque estas pessoas em questão sempre terão minha eterna gratidão e sabem que sempre serão especiais para mim.

Mas gostaria de deixar um agradecimento especial a minha falecida avó Loni, que sempre me apoiou, mas não pode ver em vida a conquista que tanto incentivou.

SUMÁRIO

1	INTRODUÇÃO	1
2	OBJETIVOS	5
2.1	OBJETIVOS ESPECÍFICOS	5
3	REVISÃO DA LITERATURA	6
3.1	CARBONO	6
3.1.1	Nanotubos de Carbono	7
3.1.2	Aplicações dos nanotubos de carbono	9
3.2	PROCESSOS DE SÍNTESE DE NTC	12
3.2.1	Combustão	13
3.2.2	Ablação a laser	14
3.2.3	Arco elétrico	15
3.2.4	Deposição Química de Vapor (CVD)	18
3.3	ESTRUTURAS TRIDIMENSIONAIS DE NTC	23
3.3.1	Florestas de NTC	25
3.3.2	Esponjas de NTC	27
3.4	CATALISADOR	31
3.4.1	Síntese por combustão em Solução	33
4	PROCEDIMENTO EXPERIMENTAL	34
4.1	METODOLOGIA	35
4.1.1	Síntese do catalisador (MgFe_2O_4)	35
4.1.2	Síntese da esponja de NTC	36
4.2	MÉTODOS DE CARACTERIZAÇÃO	40
4.2.1	Espectroscopia Raman	40
4.2.2	Difração de Raios X	41
4.2.3	Microscopia eletrônica	42
4.2.4	Análise termogravimétrica	43
4.2.5	Determinação da área superficial específica e tamanho de poros	43
4.2.6	Determinação da área superficial específica por Arquimedes	43
4.2.7	Ensaio de compressão	44
4.2.8	Testes de absorção de óleos e solventes	44
5	RESULTADOS E DISCUSSÕES	47
5.1	SÍNTESE DO CATALISADOR (MgFe_2O_4)	47

5.2	SÍNTESE DA ESPONJA DE NTC	55
5.2.1	Caracterização química e morfológica das esponjas de NTC	69
5.2.2	Resistencia Mecânica	78
5.2.3	Absorção de óleos e Solventes.....	80
6	CONCLUSÕES	85
6.1	CATALISADOR (MgFe_2O_4).....	85
6.2	ESPONJA DE NTC.....	85
7	TRABALHOS FUTUROS	87
	REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS	88

LISTA DE FIGURAS

Figura 1.1. Número de publicações por ano pesquisando-se o termo “ <i>3D structures of carbon nanotubes</i> ” no site Science Direct (em 08/03/2017).....	3
Figura 3.1. Estruturas alotrópicas de carbono: 3D (diamante e a grafite), 2D (grafeno), 1D (nanotubos de carbono) e 0D (fulerenos). Fonte: KATSNELSON, 2007.	6
Figura 3.2. Vetores quirais e as diferentes estruturas dos NTC: <i>armchair</i> , <i>zig zag</i> e quiral. Fonte: TILMACIU, MORRIS, 2015.	9
Figura 3.3. MEV de NTCPM produzidos pelo método CVD a 850 °C. Fonte: MANIKANDANA <i>et al.</i> (2012).	19
Figura 3.4. MET de NTCPM produzidos pelo método CVD. Fonte: RAJI <i>et al.</i> , (2011).	20
Figura 3.5. Esquema do crescimento de NTC por CVD. Fonte: MACHADO, 2012...	23
Figura 3.6. Imagem fotográfica de E3DNTC (esponja NTC) e sua representação esquemática. Fonte: (GUI <i>et al.</i> , 2010).	24
Figura 3.7. (a) Junções 2D em formato de Y; (b-d) Junções 3D em formato de K. Fonte: LIU <i>et al.</i> , 2007.	28
Figura 3.8. Micrografia MET do “cotovelo” ou “joelho” formado pela presença de boro. Fonte: (HASHIM <i>et al.</i> , 2012).	29
Figura 3.9. Representação estrutural do espinélio clássico (DA DALT, 2008).	32
Figura 4.1. Fluxograma indicando os principais procedimentos experimentais adotados.	34
Figura 4.2. Desenho esquemático do reator CVD utilizado.	36
Figura 4.3. Fotografia do porta-amostra de alumina utilizado.	37
Figura 4.4. Espectro Raman característico de NTC. Adptado de SEIXAS, 2010.	40
Figura 4.5. Esponja em contato com (a) óleo diesel; (b) óleo diesel e água; (c) gasolina e azul de metileno. (d) Queima da esponja.	46

Figura 5.1. Difractogramas das amostras tratadas em diferentes temperaturas: CT0 (sem tratamento térmico); CT1 (tratada a 500 °C); CT2 (tratada a 700 °C), CT3 (tratada a 900 °C); CT4 (tratada a 1100 °C) e CT5 (tratada a 1200 °C).	47
Figura 5.2. Tamanho de cristalito e área superficial em relação a variação de temperatura de tratamento térmico.	49
Figura 5.3. Relação entre as forças de van der Waals em relação ao tamanho da partícula e a área superficial.	51
Figura 5.4. Micrografias eletrônicas da superfície dos catalisadores: a) CT0, b) CT1, c) CT2, d) CT3, e) CT4 e f) CT5.....	52
Figura 5.5. Micrografia eletrônica de transmissão: a) nanopartículas CT3 e b) nanoesferas CT4.....	53
Figura 5.6. Análise térmica da magnésio-ferrita sintetizada sem tratamento térmico prévio.	54
Figura 5.7. Espectros Raman dos NTC produzidos em diferentes tempos de síntese.	56
Figura 5.8. Espectros Raman dos NTC produzidos com diferentes fluxos de hidrogênio.	58
Figura 5.9. Espectros Raman dos NTC produzidos com diferentes fluxos de hexano.	60
Figura 5.10. Espectros Raman dos NTC produzidos em diferentes temperaturas de síntese.....	62
Figura 5.11. Espectros Raman dos NTC produzidos para quantidades diferentes de catalisador.....	63
Figura 5.12. Espectros Raman dos NTC produzidos utilizando-se catalisadores com diferentes temperaturas de tratamento térmico.....	66
Figura 5.13. Espectros Raman dos NTC produzidos utilizando os parâmetros determinados em outro reator.	68
Figura 5.14. (a) Imagem fotográfica da esponja de NTC produzida com padrão com 0,015 g de catalisador; (b) 0,030 g; (c) 0,050; (d) 0,100 g; (e) 0,150 g.	69

Figura 5.15. (a) Imagem fotográfica da esponja de NTC produzida; (b) Desenho esquemático da estrutura da esponja de NTC.	70
Figura 5.16. Micrografias MEV das esponjas de NTC:(a) 1.500 X, (b) 4.000 X, (c) 10.000 X e (d) 55.500 X.	70
Figura 5.17. Imagem de mapeamento por EDS indicando a distribuição de a) carbono, b) ferro e c) magnésio na estrutura dos NTC (d). Em destaque (e), a área de análise pontual no NTC e seu espectro EDS correspondente (f).....	71
Figura 5.18. (a) Micrografias MEV e (b) Micrografias MET com indicação dos diâmetros dos NTC.	72
Figura 5.19. Imagens das estruturas em Y presente nas esponjas de NTC sintetizadas: (a) imagem obtida por MEV; (b) imagem obtida por MET.	73
Figura 5.20. Imagens de microscopia eletrônica evidenciando a formação de nano joelhos/cotovelos (a, c) e molas (a, b).....	73
Figura 5.21. Imagens obtidas por MET dos NTC sintetizados com o catalisador sem tratamento térmico (a) e tratado termicamente a 500 °C (b); 700 °C (c); 900 °C (d); 1100 °C (e) ou 1200 °C (f).	74
Figura 5.22. Imagens de alta resolução de: a) NTCPM aglomerados; b) NTCPM com 17,5 nm de diâmetro externo; c) NTCPM com 74,2 nm de diâmetro externo; d) partículas de catalisador na estrutura dos tubos; e) espectro EDS indicando a composição dos NTCPM.....	76
Figura 5.23. Histograma da distribuição de diâmetro medio dos NTCPM.....	77
Figura 5.24. Análise termogravimétrica (TG e DTG) da esponja de NTC sintetizada.	78
Figura 5.25. Resistência mecânica da esponja: (a) ensaio de compressão estático; (b) ensaio de compressão cíclico.	79
Figura 5.26. Absorção de diferentes combustíveis pela esponja de NTC em função do tempo.	81
Figura 5.27. Ângulo de contato de uma gota de água deionizada na superfície da esponja de NTC.	82

Figura 5.28. a) Placa de Petri contendo água (16 mL) e óleo diesel (6 mL); (b) esponja de NTC em contacto com os líquidos; (c) após 15 s; (d) após 35 s; (e) após 45 s, (f) após 1 min.; (g) óleo completamente absorvido pela esponja; (h) água remanescente.83

Figura 5.29. Absorção de gasolina comercial contendo 25 % de álcool etílico corado com azul de metileno.84

LISTA DE TABELAS

Tabela 4.1. Temperaturas de tratamento térmico do catalisador	35
Tabela 4.2. Variação da quantidade de catalisador utilizada.	38
Tabela 4.3. Temperaturas de síntese utilizadas.....	38
Tabela 4.4. Valores de fluxo de hidrogênio utilizado.	38
Tabela 4.5. Valores de fluxo de hexano utilizado.	39
Tabela 5.1. Produtividade e relação I_D/I_G para diferentes tempos de síntese.....	56
Tabela 5.2. Produtividade e relação I_D/I_G para diferentes fluxos de H_2	58
Tabela 5.3. Produtividade e relação I_D/I_G para diferentes fluxos de hexano.	60
Tabela 5.4. Produtividade e relação I_D/I_G para diferentes temperaturas de síntese. .	62
Tabela 5.5. Produtividade e relação I_D/I_G para quantidades diferentes de catalisador.	63
Tabela 5.6. Relação I_D/I_G das amostras obtidas utilizando-se catalisadores com diferentes temperaturas de tratamento térmico.....	65
Tabela 5.7. Parâmetros ideais de síntese para obtenção de esponjas de NTC com catalisador magnésio-ferrita nanoestruturado em pó.	67

LISTA DE ABREVIATURAS E SÍMBOLOS

2D - Bidimensional

3D - Tridimensional

AFM - Microscopia de força atômica

AACVD - Deposição química a vapor assistida por aerossol

CCVD - Deposição química a vapor catalisada

CVD - Deposição química a vapor

DA - Densidade aparente

D_p - tamanho de cristalito

E3DNTC - Estruturas tridimensionais de nanotubos de carbono

EDS – Espectroscopia de energia dispersiva

NTC - Nanotubo de carbono

NTCPS - Nanotubos de carbono de parede simples

NTCPD - Nanotubos de carbono de parede dupla

NTCPM - Nanotubos de carbono de parede múltiplas

MEV - Microscopia eletrônica de varredura

MET - Microscopia eletrônica de transmissão

PA - Porosidade aparente

R3DNTC - Redes tridimensionais de nanotubos de carbono

SCS - Síntese por combustão em solução

STM - Microscópio de varredura de tunelamento

RESUMO

A presente tese de doutorado apresenta, pela primeira vez, a produção de estruturas tridimensionais (3D) de nanotubos de carbono (NTC), nomeadas esponjas de NTC, por deposição química de vapor (CVD) empregando o catalisador sólido nanoestruturado em pó (magnésio ferrita - MgFe_2O_4). As nanopartículas de MgFe_2O_4 foram produzidas por síntese de combustão em solução (SCS). Esta técnica permite a produção de pós nanoestruturados de baixo custo e elevada qualidade. Sabe-se que as nanopartículas de MgFe_2O_4 são excelentes catalisadores para a produção de nanotubos de carbono (NTC). Propriedades como área superficial, inversão do espinélio, tamanho de cristalito, grau de aglomeração e sua correlação com as forças de van der Waals foram examinadas nesta tese. A síntese de arquiteturas 3D de NTC continua sendo um dos desafios mais importantes na nanotecnologia. Estes sistemas possuem um grande potencial para supercapacitores, eletrodos catalíticos, músculos artificiais e em aplicações ambientais. Nesta tese, realizou-se o estudo detalhado da influência dos parâmetros de síntese por CVD na obtenção de esponjas de NTC. Parâmetros como tempo de síntese, temperatura, fluxo de hidrogênio, fluxo de hexano e quantidade de catalisador empregado foram avaliados. A rota de síntese desenvolvida dispensa sistemas de aerossol, agentes dopantes e catalisadores comerciais, reduzindo significativamente o custo e a complexidade da síntese de esponjas de NTC, facilitando a reprodutibilidade. Ao final do estudo foi possível obter-se uma rota de síntese padrão com os seguintes parâmetros: 0,100 g de quantidade de catalisador, 100 cm^3/min de fluxo de Hidrogênio, 40 minutos de tempo de síntese, 850° C de temperatura, 150 cm^3/min de fluxo de Hexano e 300 cm^3/min de fluxo de Argônio. Partindo deste padrão foi possível obter esponjas de NTC com tamanho de 8,78 mm de altura x 14 cm de comprimento x 9,9 mm de largura com cerca de 0,770 g. As esponjas sintetizadas apresentaram resistência à deformação mecânica e a temperatura, além de alta absorção de fluidos apolares (cerca de 1600 % em peso de gasolina e óleo diesel em apenas um minuto de contato). Estas propriedades indicam que as esponjas produzidas são fortes candidatas para aplicações ambientais.

ABSTRACT

This PhD thesis presents, for the first time, the production of carbon nanotube (CNT) sponges by chemical vapor deposition (CVD) employing solid nanopowdered catalyst (magnesium-ferrite - MgFe_2O_4). Nanoparticles of MgFe_2O_4 were produced by solution combustion synthesis (SCS). This technique allows the production of low cost and high quality nanostructured powders. It is known that nanoparticles of MgFe_2O_4 are excellent catalysts for the production of carbon nanotubes. Properties such as surface area, spinel inversion, crystallite size, degree of agglomeration and its correlation with van der Waals forces were examined in this thesis. The synthesis of CNT 3D architectures remains one of the most important challenges in nanotechnology nowadays. These systems have high potential for application as supercapacitors, catalytic electrodes, artificial muscles and environmental applications. In this thesis, it was carried out a detailed study of the influence of the CVD synthesis parameters in the obtaining of CNT 3D Sponges. Parameters such as synthesis duration time, temperature, hydrogen flow, hexane flow and amount of catalyst employed were evaluated. The developed synthesis route dispenses aerosol systems, dopant agents and commercial catalysts, reducing significantly the synthesis cost and complexity, in a synthesis of easy reproducibility. At the end of the study, it was possible to obtain a standard synthesis route with the following parameters: 0.100 g of catalyst amount, $100 \text{ cm}^3 / \text{min}$ of Hydrogen flow, 40 minutes of synthesis time, 850°C of temperature, $150 \text{ cm}^3 / \text{min}$ of Hexane flow and $300 \text{ cm}^3 / \text{min}$ of Argon flow. From this standard it was possible to obtain 3D CNT sponges with a size of 8.78 mm in height x 14 cm in length x 9.9 mm thick, weighting about 0.770 g. Macrostructure resistance to mechanical deformation and temperature, besides the high absorption of non-polar fluids (about 1600 wt. % to gasoline and diesel oil in only one minute of contact between them), indicate that the produced sponge is a strong candidate for environmental applications.

1 INTRODUÇÃO

Desde que a primeira síntese de nanotubos de carbono (NTC) foi elucidada por Iijima (1991), a comunidade científica vem buscando métodos que permitam a produção controlada e de qualidade destas nanoestruturas. O controle da morfologia e disposição estrutural dos NTC possui uma extrema importância, porque as propriedades mecânicas, magnéticas, ópticas e elétricas dos NTC estão diretamente relacionadas a seu arranjo estrutural e atômico (SALVET *et al.*, 1999). A literatura apresenta a existência de uma forte correlação entre propriedades mecânicas NTC de paredes múltiplas (NTCPM) e seu arranjo estrutural. E que a resistência mecânica dos NTCPM será muitas vezes dependente direta do grau de desordem estrutural destes NTC (SALVET *et al.*, 1999; POPOV, 2004).

Para a produção de NTC, os métodos mais citados na literatura são os seguintes: deposição química de vapor (CVD) (KONG *et al.*, 1998), combustão (RICHTER *et al.*, 1996) ablação a laser (EHBRECT, FAERBER e ROHMUND, 1993) e arco elétrico (ou descarga por arco elétrico) (KIANG *et al.*, 1993; BIRÓ *et al.*, 2003; TREVISAN 2009; KAUFMANN, 2012). O método de CVD produz NTC a partir da deposição de gases precursores de átomos de carbono, e o método de combustão pela combustão de gases percussores de carbono. Já nos métodos de ablação a laser e arco elétrico a produção dos NTC ocorre pela sublimação de átomos de carbono de uma fonte sólida muitas vezes grafite mineral. A técnica de CVD permite a produção controlada e ordenada de uma vasta gama de nanoestruturas de carbono e dos mais diversos elementos. A principal vantagem do CVD em comparação aos demais métodos supracitados, é que o CVD permite um controle minucioso de todos os parâmetros empregados na síntese do NTC. Parâmetros como o fluxo de gás, tipo de catalisador, temperatura, estado físico dos precursores, etc.

Os catalisadores mais comumente empregados no método de CVD são os a base de ferro (Fe), níquel (Ni) e cobalto (Co). Os catalisadores a base de Fe são muito utilizados para produção de NTC, e são considerados por muitos os melhores catalisadores para produção de NTC (NING *et al.*, 2006; LI *et al.*, 2002). Nesta linha a magnésio-ferrita (MgFe_2O_4) tem sido muito empregada na produção de

nanoestruturas de carbono, tais como nanotubos de carbono (NTC). MgFe_2O_4 quando aplicada como um catalisador produção de NTC é muitas vezes representado na literatura por um Fe/MgO (NING *et al.*, 2006; LI *et al.*, 2002; ZHANG *et al.*, 2008). Isso ocorre porque os íons Fe^{3+} metálicos são os catalisadores ativos no processo de síntese, enquanto que o MgO atua como o dispersante dos íons Fe^{3+} (suporte) (ZHANG *et al.*, 2008).

A MgFe_2O_4 é um óxido cerâmico que apresenta um sistema cristalino cúbico de face centrada. A estrutura geral destes espinélios consiste em íons divalentes rodeados por oxigênios formando sítios tetraédricos e íons trivalentes rodeados por oxigênio formando sítios octaédricos (ICHIYANAGI *et al.*, 2007). Contudo, dependendo da via ou condições de síntese, MgFe_2O_4 não segue estritamente este padrão estrutural. Neste caso, a sua configuração estrutural passa a ser um espinélio parcialmente inverso. A inversão da posição do espinélio afeta diretamente as propriedades físico-químicas das ferritas (WANG *et al.*, 2002; ZHANG *et al.*, 1998). Uma vez que o magnésio tem um caráter covalente e oxigênio tem mobilidade desprezível ou quase nula na estrutura, o ferro apresenta o maior grau de mobilidade dentro da estrutura da magnésio-ferrita (XAVIER *et al.*, 2007; ANTÃO *et al.*, 2005).

As nanopartículas de MgFe_2O_4 são produzidas por uma variedade de métodos (técnicas) tais como coprecipitação (PENG *et al.*, 2017), sol-gel (HCINI *et al.*, 2017), rota hidrotermal (KURIAN *et al.*, 2017), microemulsão (JUNAID *et al.*, 2017), e síntese da combustão da solução (SCS). SCS é um método rápido e de baixo custo que produz altas quantidades de nanopartículas, e estas com alta pureza e homogeneidade estrutural (POURGOLMOHAMMAD *et al.*, 2017; ZHANG *et al.*, 2014; YEH *et al.*, 2017). Sabe-se que para produção de NTC por CVD com catalisador nanoestruturado em pó, algumas propriedades deste pó catalisador devem ser levadas em questão, para que os NTC serem produzidos em quantidade e com qualidade. Como é o caso da concentração de íons metálicos (estequiometria) e da morfologia do pó de catalisador (tamanho de cristalito, aglomeração e área superficial), estas propriedades influenciam diretamente nas propriedades (densidade, qualidade e morfologia) das estruturas finais dos NTC obtidos. (WANG *et al.*, 2002; TRAN *et al.*, 2007; FLAHAUT *et al.*, 2005).

Na literatura existem diversos trabalhos sobre a produção de NTC por CVD, bem com a produção de estruturas bidimensionais NTC (2D) (LIU *et al.*, 2007), como por exemplo nanofibras de carbono (BAI *et al.*, 2015). Trabalhos recentes relataram a síntese CVD de estruturas tridimensionais (3D) de NTC (GUI *et al.*, 2009; HASHIM *et al.*, 2012; OZDEN *et al.*, 2015; SIDDIQA *et al.*, 2015, MUÑOZ-SANDOVAL *et al.* 2017). A principal inovação mostrada nesses trabalhos foi a capacidade de produzir em apenas um processo macroestruturas 3D totalmente formadas por NTC. Todas as sínteses de esponjas de NTC por CVD descritas até momento utilizaram ferroceno como catalisador por aerossol ou sublimação (GUI *et al.*, 2009; HASHIM *et al.*, 2012; ERBAY *et al.*, 2015). A produção de estruturas de carbono 3D, com densidade controlada e arquitetura, é uma das etapas mais desejáveis para a construção de próxima geração de materiais funcionais baseados em carbono (OZDEN *et al.*, 2015). Conforme pode ser evidenciado no gráfico da Figura 1.1, demonstra o aumento gradual dos trabalhos que visam à produção de estruturas 3D de NTC. Estas estruturas têm aplicação potencial em áreas como supercapacitores (IQBAL *et al.*, 2016), eletrodos catalíticos (FAN *et al.*, 2017), músculos artificiais (SERRANO *et al.*, 2014), absorvedores de gás (PENG *et al.*, 2017) e aplicações ambientais (GUI *et al.*, 2009; HASHIM *et al.*, 2012; OZDEN *et al.*, 2015; SIDDIQA *et al.*, 2015).

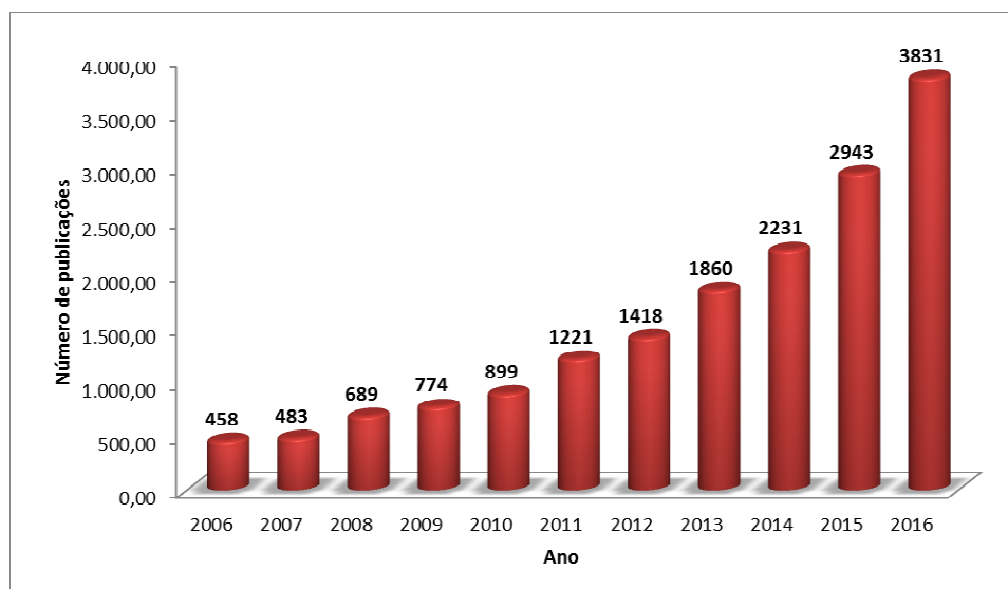


Figura 1.1. Número de publicações por ano pesquisando-se o termo “3D structures of carbon nanotubes” no site Science Direct (em 08/03/2017).

As esponjas de NTC emergiram como uma ferramenta viável e revolucionária para tratar efluentes (água potável) e para controlar desastres marítimos devido ao alto grau de absorção de óleo (líquidos industriais e resíduos domésticos). Outras propriedades importantes são o caráter hidrofóbico e a capacidade de reutilização (GUI *et al.*, 2009; HASHIM *et al.*, 2012;). Os trabalhos encontrados na literatura até momento só relatavam a síntese de esponjas de NTC por técnicas de CVD assistidas por aerossol ou com gases de araste, e em ambas as técnicas são necessários catalisadores comerciais caros e sistemas (ou rotas) complexos e demorados de síntese.

Neste contexto a presente Tese descreve o estudo detalhado dos parâmetros de síntese cruciais para obtenção de esponjas de NTC. O estudo proporcionou a primeira obtenção de esponjas de NTC partindo de um catalisador nanoestruturado MgFe_2O_4 (em pó). A rota proposta e apresentada nesta tese mostrou-se eficaz para produção controlada destas esponjas, além de ser muito mais simples e barata quando comparada aos estudos presentes até momento na literatura. As esponjas de NTC obtidas nesta tese apresentaram bons resultados de resistência mecânica e absorção de combustíveis, o que as tornam fortes candidatas a aplicações ambientais.

2 OBJETIVOS

O objetivo da presente tese foi produzir redes tridimensionais desorganizadas de nanotubos de carbono (esponjas de NTC) em escala macroscópica através da técnica de deposição química a vapor (CVD) clássico, partindo de um catalisador nanoestruturado em pó (magnésio-ferrita) e, avaliar a influência dos parâmetros de síntese na obtenção das esponjas de NTC e em suas propriedades estruturais finais.

2.1 Objetivos Específicos

- ✓ Sintetizar o catalisador nanoestruturado MgFe_2O_4 (em pó), através da técnica de combustão em solução;
- ✓ Realizar o tratamento térmico da MgFe_2O_4 , em temperaturas de 500, 700, 900, 1100 e 1200 °C;
- ✓ Caracterização físico-química e morfológica dos pós catalisadores produzidos;
- ✓ Produzir esponjas de NTC em através da técnica CVD utilizando catalisador nanoestruturado em pó, de forma simples e com custos menores;
- ✓ Estudar a influência dos parâmetros de síntese tais como temperatura, fluxo de gases, quantidade catalisador empregado, área superficial do catalisador e o tempo de síntese nas características dos produtos formados;
- ✓ Caracterizar as esponjas de NTC por meio da técnica de espectroscopia Raman e sua morfologia através de Microscopia Eletrônica de Varredura (MEV) e Microscopia Eletrônica de Transmissão (MET);
- ✓ Analisar a resistência mecânica com auxílio de ensaios de compressão (cíclico e clássico);
- ✓ Estudar a capacidade de absorção de combustíveis e solventes, visando a aplicação ambiental das esponjas produzidas, como, por exemplo, no controle de vazamento de óleos e em outros desastres ambientais.

3 REVISÃO DA LITERATURA

3.1 Carbono

Carbono é um elemento capaz de formar uma vasta quantidade de compostos, pela possibilidade de formar ligações com oxigênio, hidrogênio, nitrogênio, entre outros, assim como formar moléculas constituídas apenas de carbono. Possui a habilidade de formar diferentes estruturas alotrópicas, ou seja, estruturas com diferentes arranjos geométricos. Esta característica o difere dos demais elementos químicos. Quando átomos de carbono se ligam entre si, com diferentes condições de temperatura e pressão atmosférica, compostos com estruturas e propriedades inteiramente distintas podem ser gerados (Figura 3.1), como é o caso do grafite, do diamante e ainda, novas estruturas conhecidas como fulerenos, grafenos e nanotubos de carbono (O'CONNELL, 2006).

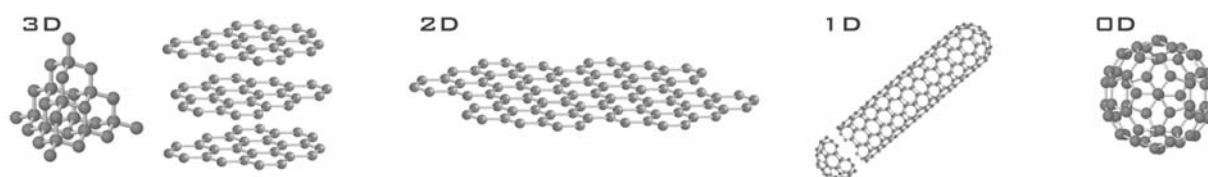


Figura 3.1. Estruturas alotrópicas de carbono: 3D (diamante e a grafite), 2D (grafeno), 1D (nanotubos de carbono) e 0D (fulerenos). Fonte: KATSNELSON, 2007.

As estruturas de carbono supracitadas possuem características, propriedades e morfologias completamente distintas entre si, este aspecto pode ser explicado pelo modo em que os átomos de carbono estão ligados (entre si) e distribuídos na estrutura destes materiais. No caso do diamante os átomos de carbono apresentam hibridização sp^3 em seus orbitais atômicos, devido a esta orientação o diamante apresenta uma configuração muito rígida, estável e isolante. O grafite apresenta uma configuração sp^2 de hibridização molecular, formando uma estrutura hexagonal plana em camadas de carbono, devido a esta estrutura o grafite é um bom condutor elétrico e apresenta pouca rigidez (KATSNELSON, 2007 e LARRUDÉ, 2007).

Até o ano de 1985 acreditava-se que os únicos alótropos de carbono eram o carbono amorfo, grafite e o diamante, contudo Kroto mudou este pensamento quando apresentou os fulerenos para meio acadêmico, outro alótropo de carbono (KROTO *et al.*, 1985). As moléculas de fulerenos são estruturas nanométricas que apresentam hibridização sp^2 , estas podendo apresentar inúmeras configurações estruturais e tendo sua denominação dada com relação a número de carbono que as constituem, como por exemplos os fulerenos C60, C70, C80, etc. No caso da molécula de C60, esta é constituída por 20 faces pentagonais e 12 faces hexagonais, onde as 60 vértices são ocupadas por átomos de carbono, analogamente pode-se comparar a estrutura desta molécula a forma de uma bola de futebol. Os fulerenos apresentam propriedades físico-químicas e estruturais novas e únicas, e assim despertando o interesse de inúmeras áreas científicas, devido a seu grande potencial de aplicação em áreas como eletrônica, biológica, química, física, materiais e entre outras. Além dos fulerenos, outro alótropo de carbono foi observado em 1991, este denominado de nanotubos de carbono (KROTO *et al.*, 1985; IIJIMA, 1991).

3.1.1 Nanotubos de Carbono

Os nanotubos de carbono foram elucidados primeira vez por Iijima em 1991 (IIJIMA, 1991) quando o autor inicialmente buscava a produção de fulerenos. No estudo, o autor se utilizou do método de síntese descrito por Kroto em 1985 (KROTO *et al.*, 1985), ou seja, o método de descarga em arco elétrico. Após a síntese, Iijima observou a formação de nanoestruturas de carbono em forma de tubos, às quais denominou nanotubos de carbono. Dependendo do procedimento adotado na síntese, é possível se obter NTC de parede simples (NTCPS), de parede dupla (NTCPD) ou de paredes múltiplas (NTCPM).

O NTCPS pode ser entendido como uma estrutura formada a partir de uma camada de grafite única enrolada, podendo ter seus extremos serem fechados por metades de fulerenos ou serem abertos. Os átomos de carbono nos NTCPS formam uma rede hexagonal, constituídas por ligações simples e duplas com hibridização sp^2 . Estes NTC apresentam diâmetros inferiores a 100 nm e vários micrômetros de

comprimento, e por possuírem propriedades físicas de sólidos cristalinos podem ser considerados como cristais ao invés de espécies moleculares (JORIO, 2008).

Os NTCPM por sua vez, são formados por vários NTCPs em formas concêntricas semelhantes a um cabo coaxial. Os NTCPM apresentam em seus tubos diâmetros médios com valores entre 1 e 1000 nm e, como os NTCPs, vários micrômetros de comprimento (LARRUDÉ, 2007).

Quando o NTC é sintetizado existem muitas possibilidades na direção em que eixo do NTC será gerado. Desta forma os NTC são definidos com relação às suas propriedades físico-químicas com relação direção dos seus vetores e do ângulo quiral.

O vetor quiral é definido pela equação $Ch = na_1 + ma_2$ onde a_1 e a_2 são vetores unitários do próprio grafeno, n e m são valores inteiros (obtidos de x e y em cada camada). Este vetor conecta dois sítios cristalograficamente equivalentes sobre a camada 2D do grafeno (FERREIRA, 2003).

O ângulo quiral é o ângulo em relação à orientação das ligações C-C no NTC, cada (n, m) define uma maneira diferente de enrolar a camada de grafite. Conforme os limites de (n, m) podemos classificar os NTC como: *armchair* quando $n = m \neq 0$; *zig zag* quando $n \neq 0$ e $m = 0$ e quirais quando $n \neq 0$ e $m \neq 0$. Essa quiralidade influencia diretamente nas propriedades físicas e químicas dos NTC: os *armchair* são NTC metálicos e os *zig zag* e *quirais* são semicondutores (BERNHOLC *et al.*, 1997; DAI, 2002 e FISCHER, 2011). Estes vetores quirais e os tipos de nanotubos podem ser visualizados na Figura 3.2.

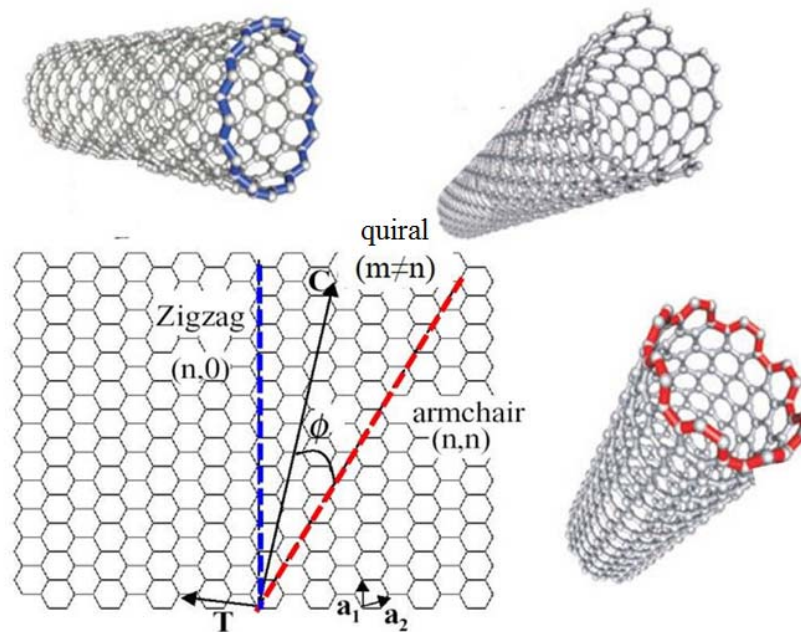


Figura 3.2. Vetores quirais e as diferentes estruturas dos NTC: *armchair*, *zig zag* e quiral.
Fonte: TILMACIU, MORRIS, 2015.

3.1.2 Aplicações dos nanotubos de carbono

Os nanotubos de carbono possuem propriedades físico-químicas e estruturais promissoras para aplicação nas mais diversas áreas do conhecimento, algumas destas aplicações são brevemente relatadas aqui.

a) Área da saúde

Na área da saúde a aplicação dos NTC é ampla. É possível citar o uso NTC como ferramentas de diagnóstico de doenças, como nanosensores (SINHA, 2005), para o crescimento de células para regeneração de tecidos (CHEN *et al.*, 2006) e também se mostram eficazes na distribuição de medicamentos em locais específicos no corpo humano (MORALES *et al.*, 2006). A possibilidade de funcionalizar os NTC tem despertado o interesse nesta área, pois modifica a superfície de suas paredes laterais ou extremidades e agrega outros grupos funcionais ou compostos (DRABU *et al.*, 2010; D'SOUZA, 2001). Com a funcionalização os NTC tornam-se solúveis, o que permite agregar a eles ácidos nucleicos,

fármacos, anticorpos e outras formas terapêuticas (PRAKASH e KULAMARVA, 2007; ZEINELDIN, AL-HAIK e HUDSON, 2009).

b) Área eletrônica

Nesta área os estudos visam as possíveis aplicações dos NTC na produção de transistores e chips. Uma característica que torna muito atrativa a produção de circuitos eletrônicos a partir de NTC está na grande capacidade de transmissão térmica, ou seja, capacidade de dispersar o calor dos chips e dos transistores (KREUPL *et al.*, 2002). Os NTC metálicos possuem grande capacidade de transferência térmica e de transferência de carga (KAUSTAV, SUNGJUN e SRIVASTAVAK, 2006) sendo indicados para a utilização na construção de chips. Na construção de transistores de NTC, a ideia é substituir o silício por NTC semicondutores. Os NTCPs semicondutores podem trabalhar com faixas de baixas frequências e também há possibilidade de atingir altas velocidades de transferência no canal do NTC. Com estes fatores já é possível observar que os NTC possuem vantagens sobre os metais semicondutores utilizados atualmente (NADERI, KESHAVARZI e OROUJI, 2011).

c) Área da química

Para a química os NTC de carbono estão sendo estudados como nanosensores, biosensores e eletroquímica. Na eletroquímica os estudos buscam incorporar NTC modificados a eletrodos para atingir melhores taxas de transferência de elétrons (BANKS e COMPTON, 2006). Os eletrodos de NTC modificados apresentam resultados promissores quando comparados aos eletrodos atuais (BANKS *et al.*, 2004; BANKS e COMPTON, 2006). Na modificação (deposição dos NTC ao eletrodo) os NTC devem ser bem distribuídos e alinhados, para favorecer as taxas de transferência de elétrons (GOODING *et al.*, 2007).

Os eletrodos modificados também são utilizados em sensores, porém com a função de detectar um elemento ou uma substância na amostra (WANG *et al.*, 2006), como por exemplo, a dopamina, o ácido úrico e o ácido ascórbico (ZHANG, CAI e SU, 2006). Quanto aos biossensores, um grupo de pesquisadores da Universidade de Minnesota Estados Unidos, desenvolveu um biossensor para detectar o vírus metapneumovirus aviária. Este vírus foi cultivado e titulado em células Vero. Os biossensores de NTC apresentaram uma melhor sensibilidade e tempos reduzidos de reposta, quando comparados aos métodos atuais. Desta forma demonstrando a excelente capacidade de detecção do vírus dos biossensores de NTC (BATTACHARYA *et al.*, 2011).

d) Área de materiais

A ciência e engenharia dos materiais utiliza NTC para melhorar as propriedades dos materiais já existentes e/ou criar novos materiais (TROJANOWICZ, 2006). No caso dos materiais existe a ideia de acrescentar NTC em suas estruturas a fim de normalmente diminuir o peso e melhorar as características estruturais como resistência, durabilidade, elasticidade, entre outras. Um trabalho interessante nesta área foi realizado por NOCHAIYA e CHAIPANICH (2011), no qual os autores misturam NTCPM ao cimento. Foi apontada uma redução da porosidade do cimento, um aumento na resistência e densidade. Os NTC também foram acrescentados a uma membrana de destilação para aparelhos de dessalinização da água. Os dados apresentados indicaram um aumento de retenção de sal até 15 vezes maior que a membrana convencional (GETHARD, SAE-KHOW e MITRA, 2011). Outra aplicação é o desenvolvimento de músculos artificiais a base de NTC (ALIEV *et al.*, 2009). E com relação a criar novos materiais, recentemente foi possível evidenciar estudos que apresentam obtenção de estruturas tridimensionais de NTC em escala macroscópica, como florestas de NTC, esponjas de NTC e entre outras. Estas muitas vezes estes buscam a

aplicação destas estruturas em áreas ambientais e eletrônicas. (GUI *et al.*, 2010; HASHIM *et al.*, 2012; LEPRO *et al.*, 2010).

e) Área ambiental

Nesta área as aplicações geralmente empregam NTC funcionalizados, contudo existem estruturas 3D que dispensam a funcionalização. Os NTC possuem a capacidade de adsorção e remoção de contaminantes biológicos e metais pesados de amostras ambientais. Esta capacidade deve-se ao fato de ser um material fibroso e possuir grande área superficial (UPADHYAYULA *et al.*, 2009). Além de filtros e membranas para soluções os NTC podem ser utilizados para reter gases poluentes em chaminés de fábricas e em escapamento de veículos automotores. Isto é possível pela atuação das forças de Van der Waals em sua estrutura (VALCÁCEL *et al.*, 2005) e, na forma de um compósito, reduzem os poros da membrana filtrante (REN *et al.*, 2011). Seguindo a ideia de reter ou absorver contaminantes, estruturas 3D constituídas de NTC denominadas de “Esponjas de NTC” vem apresentando capacidades incríveis de retenção de óleos e solventes, e desta maneira estão virando ferramentas promissoras para o controle de desastres ambientais e filtros de poluentes. (SIDDIQ *et al.*, 2016; Li *et al.*, 2016),

3.2 Processos de síntese de NTC

Serão abordados a seguir os métodos de síntese de NTC mais comumente relatados na literatura. Em acesso ao portal de busca de artigos *Science Direct* (www.sciencedirect.com) em junho de 2017, foram encontrados 74.398 artigos com a palavra-chave “*carbon nanotubes*”. Ao cruzar este termo com os principais métodos de síntese foram encontrados:

4.031 artigos se referindo ao método arco elétrico (*electric arc*);

4.130 artigos se referindo ao método ablação a laser (*laser ablation*);

6.688 artigos se referindo ao método combustão (*combustion*) e,

18.720 artigos se referindo ao método deposição química de vapor (*chemical vapour deposition*).

Uma observação importante é que, ao avaliarmos por ano de publicação considerando estes quatro principais procedimentos de síntese, há um aumento anual no número de trabalhos, ou seja, estes métodos estão em contínuo uso. Destes, a técnica CVD é mais utilizada para síntese e obtenção de NTC.

3.2.1 Combustão

Este método produz NTC pelo princípio da combustão química, no qual é necessária a presença de uma fonte de combustão, um gás combustível, um gás comburente e uma solução metálica vaporizada (RICHTER *et al.*, 1996). O gás comburente geralmente é o oxigênio. Este gás em contato com um combustível e uma fonte de calor produz a reação de combustão (MURRAY *et al.*, 2005). A fonte calor pode ser uma barra de metal que sofre atrito (gerando assim faísca). O combustível para esta reação são os gases percussores de carbono, como o acetileno, o etileno ou o metano (LI e HSIEH, 2007). Os percussores de metais são substâncias gasosas contendo Fe, Ni ou Co (MERCHAN-MERCHAN *et al.*, 2010). O processo de síntese realiza-se dentro de uma câmara metálica contendo argônio, numa temperatura de 700 °C (MURRAY *et al.*, 2005). Os NTC são produzidos a partir da combinação dos elementos gasosos na chama e se depositam nas paredes da câmara.

WAL (2000) produziu NTCPM pelo método de combustão. O autor usou uma solução de nitrato metálico (constituído de 20% de cobre (Cu) e 80% de Níquel (Ni)) e partículas de TiO₂. As misturas de dois gases foram avaliadas: acetileno e nitrogênio e, etileno e nitrogênio. Após a síntese o material foi purificado e caracterizado por MET. Neste processo foram produzidos NTCPM de qualidades semelhantes aos produzidos por CVD. Em outro estudo sobre síntese por combustão foi relatada a obtenção de NTCPs, neste o combustível empregado foi um combinado de acetileno (fonte de carbono), pentacarbonila de ferro [Fe(CO)₅] (catalisador) e oxigênio (comburente). Os NTCPs produzidos apresentaram estruturas bem formadas da ordem 10 nm e um comprimento entre 10 nm e 100 µm.

A vantagem desta técnica segundo os autores seria a possibilidade de controlar características estruturais como o diâmetro, o comprimento das nanoestruturas formadas. E também é enfatizado em ambos os estudos que o método de combustão produz NTC de qualidade elevada e baixo custo de produção (MERCHAN *et al.*, 2010; WAL, 2000).

3.2.2 Ablação a laser

Este método produz NTC pela sublimação do grafite, irradiando laser sobre um material carbonoso (barra de grafite). Este método foi usado inicialmente para produzir fulerenos (EHBRECT, FAERBER e ROHMUND, 1993). O mecanismo do processo de síntese ocorre quando o carbono (bastão sólido de grafite) é sublimado por um laser, em um fluxo contínuo de gás hélio ou argônio. O laser varre a superfície do grafite causando a sublimação do mesmo. O gás carrega o carbono gerado na zona de alta temperatura (3000°C a 4000°C), e deposita-se em um anteparo de cobre resfriado, que se encontra na outra extremidade do tubo de quartzo.

O método de ablação a laser permite uma produção controlada de NTC, tanto de NTCPs quanto NTCPM. Os autores PURETZKY *et al.* (2002) produziram NTCPs usando uma fonte de laser Nd:YAG (1,60 μm , 300 mJ e 8 ns) com foco ajustado e 4 mm de diâmetro, densidade de energia de 3 J/cm². O precursor de carbono foi uma barra de grafite contendo 1% de níquel e argônio foi o gás inerte escolhido. A principal contribuição relatada neste estudo foi a investigação frente a um parâmetro muito importante para síntese de NTC: a temperatura. Foram testadas temperaturas entre 760 e 1100 °C. Observaram que em temperaturas elevadas no interior do forno produzia-se grande quantidade de NTCPs. Concluíram também que a temperatura está diretamente ligada ao tamanho dos NTCPs, ou seja, quanto maior a temperatura menor será o diâmetro do NTC formado.

Seguindo esta lógica KOKAI *et al.* (2011) produziram NTCPM por ablação a laser com temperaturas de síntese de 1000 a 2400 °C. Os NTCPM apresentaram diâmetros entre 7 a 70 nm por 30 μm de comprimento. O diâmetro segundo os autores está diretamente ligado à temperatura de síntese dos tubos e o comprimento está ligado à quantidade de boro (carbeto de boro, 20%) no precursor. A grande

desvantagem que a ablação a laser apresenta é alto valor de seu aparato (principalmente o laser) e, apesar de um alto grau controle sobre o tipo e o tamanho do NTC obtidos, o método apresenta uma baixa produtividade, tornando sua utilização em processos industriais inviável.

3.2.3 Arco elétrico

Este método é baseado em uma descarga elétrica gerada por dois eletrodos de carbono em uma câmara de aço contendo gás inerte, geralmente o hélio (DROPPA, 2004). Os eletrodos (cátodo e ânodo) são mantidos a uma distância consideravelmente pequena (de cerca de um milímetro) gerando plasma entre eles. A temperatura do plasma entre os eletrodos é extremamente alta (3000 a 4000 °C) (DAENEN, 2003). O carbono é sublimado no eletrodo positivo (ânodo) e os nanomateriais formados depositam-se no outro eletrodo (cátodo) e nas paredes da câmara.

A intensidade e o tipo de corrente (alternada ou contínua) empregadas no método de arco elétrico são dois parâmetros de grande relevância para que ocorra obtenção dos NTC. Com relação à intensidade da corrente, sabe-se que correntes baixas (1 a 4 A) produzem uma quantidade elevada de carbono amorfo (NISHIZAKA *et al.*, 2011) e correntes muito elevadas (superiores 120 A) geram um grau elevado de impurezas como lascas de grafites, nanoesferas, nanocebolos, entre outras (LI *et al.*, 2010). O controle da intensidade da corrente está relacionado à qualidade e a tipologia (NTCPS e NTCPM) dos NTC obtidos.

O tipo da corrente empregada no método de arco elétrico apresenta uma forte correlação com os nanomateriais que serão obtidos no final do processo. A corrente alternada (AC) quando comparada a corrente contínua (DC) apresenta duas desvantagens principais: utilizando-se a corrente alternada se necessitará de um valor muito mais elevado de tensão para que ocorra a produção de NTC e nanoestruturas de carbono (ZENG *et al.*, 1997); e, ao se usar a corrente alternada produz-se as mais diversas nanoestruturas de carbono, como nanocebolos, nanochifres, NTCPM e NTCPM deformados (BIRÓ *et al.*, 2003; YAO *et al.*, 2004). Quando se utiliza de uma corrente contínua no método de arco elétrico é possível

evidenciar uma alta produção de NTC e muito pouca ou quase nenhuma presença outras nanoestruturas de carbono (RUXANDA *et al.*, 2008; MURR *et al.*, 2005).

O catalisador é um parâmetro importante de síntese de NTC, como exemplificado pelos resultados do trabalho de KIANG *et al.* (1993). Os autores produziram NTC por arco elétrico com eletrodos de grafite dopados com 2% de ferro, níquel e cobalto e com correntes de 95 a 105 A, obtendo NTCPs. Concluíram que os catalisadores utilizados influenciam diretamente no diâmetro e na tipologia dos tubos formados (NTCPS ou NTCPM) (KARTHIKEYAN *et al.*, 2009 e ZENG *et al.*, 1997). Este aspecto também foi salientado no estudo BERNIER *et al.* (1997), no qual um eletrodo dopado com níquel (40 %) foi utilizado como ânodo. Foram produzidos NTCPM com diâmetros médios de 1,4 nm, e foi demonstrado que existe uma forte correlação entre o catalisador e o diâmetro dos NTC obtidos por arco elétrico.

3.2.3.1 Arco elétrico em Meio Aquoso

O método de arco elétrico em meio aquoso é uma variação do método de arco elétrico convencional. Este método é mais simples, pois dispensa a câmara selada, vácuo e fluxo de gases (ISHIGAMI *et al.*, 2000). Neste meio, a água atua como isolante e faz a refrigeração do sistema. Preferencialmente utiliza-se água com uma condutividade elétrica baixa (resistividade final menor que 18,2 $\mu\text{S/cm}$).

O catalisador no método de arco elétrico em meio aquoso é geralmente dopado no eletrodo de forma semelhante ao arco elétrico convencional, e este apresenta funções semelhantes às do método convencional: controle do diâmetro do tubo e a sua tipologia (NISHIZAKA *et al.*, 2011; WANG *et al.*, 2005; XING, JIA e SHI 2009). Este método possibilita usar uma barra de metal como catalisador no lugar do cátodo (KIZU, AIKAWA e NISHIKAWA 2010). Assim controla-se o diâmetro dos NTC sem a necessidade de dopagem no eletrodo e dispensando tratamento químicos no NTC. Ao final do estudo os autores puderam observar a produção de NTCPM, com diâmetro menor quando usaram a barra de metal.

O meio aquoso empregado neste método é um fator importante para síntese de NTC, como observado no trabalho de ANTISARI, MARAZZI e KRSMANOVIC (2003). Os autores, além de água, testaram também como meio o nitrogênio líquido.

Utilizaram dois eletrodos de carbono puros. Avaliaram diferentes tensões (20-30 V) e correntes (30-70 A). Os resultados mostraram que em ambos os meios houve produção de NTCPM, porém, os NTC produzidos com nitrogênio líquido possuíam forma destorcida e degradada (JUNG *et al.*, 2003). Isto ocorre, segundo os autores, pela evaporação do nitrogênio durante o processo de síntese. Já os NTCPM produzidos em água apresentaram boa qualidade, apesar de possuírem muito carbono amorfo. Segundo o estudo, este carbono amorfo pode ser facilmente removido por uma etapa de purificação.

A intensidade da corrente também é um parâmetro importante no método de arco elétrico em meio aquoso. Por este ser realizado em meios aquosos são necessárias intensidades maiores de correntes para ocorra a síntese dos NTC. Os autores ZHU *et al.* (2002) observaram que a tensão aplicada aos eletrodos é a responsável pela formação das nanoestruturas. Quando utilizaram corrente baixa (menor 50 A) produziram nanocebolas e uma quantidade considerada de impurezas, como carbono amorfo. Um resultado semelhante foi observado por BIRÓ *et al.* (2003), onde os autores variaram a corrente dos eletrodos entre 45 e 85 A com tensão constante (40 V). Para a maior corrente evidenciou-se a produção de NTCPS e um pouco de impurezas, já a corrente menor propiciou a formação de nanocebolas, fuligem, partículas de grafite e poucos NTC. Com relação às correntes com intensidades maiores (acima 120 A), não se evidencia uma produção considerável de NTC, de forma semelhante ao que ocorre no arco elétrico convencional (CHARINPANITKUL *et al.*, 2009).

Os métodos de arco elétrico e arco elétrico em meio aquoso são ótimas técnicas para produção de NTC. Contudo estes métodos apresentam um problema sério durante processo de síntese: não existe um controle preciso dos nanomatérias produzidas. Este aspecto muitas vezes inviabiliza a utilização deste método para produção em larga escala de NTC, porque não se pode afirmar com certeza absoluta que as amostras produzidas são constituídas somente NTC.

3.2.4 Deposição Química de Vapor (CVD)

O primeiro relato de produção de NTC por esta técnica ocorreu em 1959 por Walker (WALKER, RAKSZAWKI e IMPERIAL, 1959). Mais tarde em 1993, Yacamám *et al.* aprimoraram a técnica de CVD para a produção de NTC (YACAMÁM, YOSHIDA e SANTIESTEBAN, 1993).

O método de CVD produz NTC pela deposição de compostos gasosos e voláteis de carbono tais como metano, etileno e acetileno (KONG *et al.*, 1998). Este processo requer o uso de catalisadores para o crescimento dos nanotubos. Geralmente os catalisadores utilizados são metais de transição como Fe, Co e Ni, na forma de nanopartículas (JORIO, 2008). Muitas vezes utiliza-se junto ao metal um óxido dispersante como o MgO. Durante a síntese os compostos gasosos (percursores de carbono) são decompostos e nucleados *in situ* pelas partículas metálicas do catalisador, onde crescem as nanoestruturas de carbono. Este processo realiza-se em temperaturas entre 750 e 950 °C. Com relação ainda a deposição de hidrocarbonetos sobre o catalisador, o gás hidrogênio é utilizado na técnica de CVD como um ativador para catalisador, ou seja, ele reduz as partículas metálicas que constituem o catalisador e elimina possíveis resíduos de sua superfície (ZHU *et al.*, 2012).

Os parâmetros de síntese como a temperatura, o tipo e grau de cristalinidade do catalisador e o fluxo de gases possuem um caráter decisivo na tipologia dos NTC formados, na qualidade dos tubos e na sua orientação (produção de tubos alinhados ou desordenados).

O estudo de Manikandana *et al.* (2012) teve como intuito observar a influência da temperatura na produção e na qualidade dos NTC obtidos pelo método de CVD. A temperatura foi variada entre 550 – 850 °C. O gás precursor de carbono foi o acetileno, e os gases de ativação e inerte foram respectivamente, o H₂ e N₂. No estudo observou-se que a temperatura é um parâmetro determinante para obtenção de NTC pela técnica de CVD. Temperaturas inferiores 650 °C apresentam uma produção elevada de carbono amorfo e pouca grafitização. Para as temperaturas entre 750 a 850 °C claramente observou-se um alto grau de grafitização dos átomos de carbono sobre o catalisador, e também uma correlação entre a temperatura e a quantidade e qualidade (forma e estrutura) dos NTC produzidos por CVD. Contudo,

segund os autores, a melhor temperatura de crescimento é 850 °C, quando se demonstrou uma elevada produção de NTCPM e pouca ou quase nenhuma presença de carbono amorfo, como pode ser observado na micrografia eletrônica de varredura (MEV) da Figura 3.3.

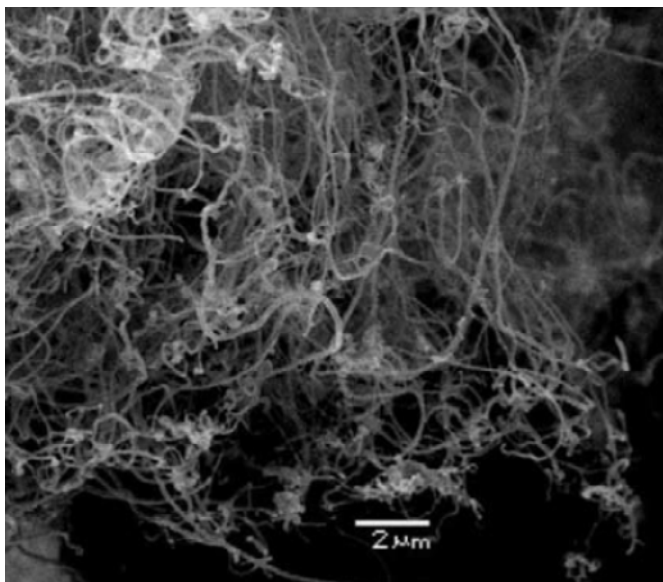


Figura 3.3. MEV de NTCPM produzidos pelo método CVD a 850 °C. Fonte: MANIKANDANA *et al.* (2012).

A correlação da temperatura na formação dos NTC foi abordada também por Raji *et al.* (2011), que desenvolveu-se um estudo teórico/experimental sobre a correlação e a influência de alguns parâmetros na síntese de NTC por CVD. Os parâmetros foram a temperatura, a pressão e o volume dos gases (fluxo dos gases). Constatou-se que com o aumento do valor da temperatura de síntese ocorria uma maior deposição de átomos de carbono (maior grau grafitização), ou seja, o volume de produção de NTC foi mais elevado em temperaturas maiores, superiores a 1000 K (727 °C) (Figura 3.4). Em relação ao volume dos gases, constatou-se que fluxos elevados tendem a diminuir o volume final dos NTC obtidos, isto ocorre porque o catalisador tende a saturar de forma mais rápida e/ou produzir um volume mais elevado de estruturas amorfas de carbono, ao invés de NTC.

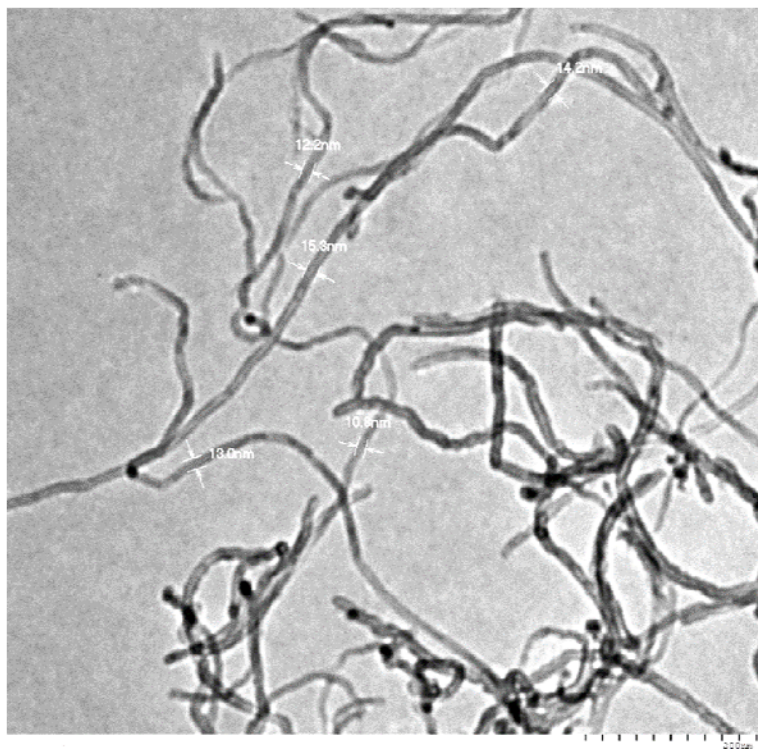


Figura 3.4. MET de NTCPM produzidos pelo método CVD. Fonte: RAJI *et al.*, (2011).

A temperatura está relacionada também ao grau de deposição dos átomos de carbono sobre a superfície do catalisador. As temperaturas de 600 °C ou inferiores não apresentam uma deposição considerável de átomos de carbono, ou seja, possuem uma deposição insuficiente de hidrocarboneto sobre o catalisador. Este fato ocorre porque a atividade do catalisador tende a se tornar baixa nestas temperaturas, assim dificultando a formação de NTC. Temperaturas maiores que 700 °C e inferiores a 900 °C indicam atividades catalíticas melhores e uma produção de NTCPM de qualidade elevada, baixos índices carbono amorfo e nenhuma presença de outras estruturas carbonáceas (LONESCU *et al.*, 2011).

A questão do tempo de atividade do catalisador durante síntese foi estudada por Raji *et al.* (2011). O que se constatou foi que no decorrer da síntese, ocorre uma diminuição gradual na taxa de deposição dos átomos de carbono sobre o catalisador, ou seja, quando os átomos de Fe do catalisador atingem certo grau de saturação de átomos de carbono, estes tendem a parar a sua atividade catalítica e desta maneira produção de NTC se encerra. É interessante salientar que os autores relatam que temperatura mais elevadas de síntese (acima 750 °C) ocasionaram uma saturação mais rápida do catalisador.

O catalisador no método de CVD está correlacionado com diâmetro dos NTC produzidos, ou seja, catalisadores com diâmetro de cristalito em escala nanométrica produzem NTC com diâmetros similares aos das partículas catalíticas (TRAIN *et al.*, 2007; MOODLEY *et al.*, 2012).

ZOU *et al.* (2006) também evidenciaram a existência de uma correlação direta entre o diâmetro do catalisador e sua morfologia (estrutura cristalina) com a morfologia e o diâmetro dos NTC que serão produzidos (SOMANATHAN e PANDURAGAN, 2008). Neste contexto pode se relatar que é imprescindível a utilização de catalisadores que possuam uma estrutura cristalina, porque catalisadores amorfos, em geral com um alto índice de aglomeração, produzem um elevado grau de carbono amorfo e poucos tubos. Porém, catalisadores com estruturas cristalinas tendem a produzir NTC em maior quantidade e com estruturas morfológicas de melhor qualidade (MOODLEY *et al.*, 2012; SOMANATHAN e PANDURAGAN, 2008).

A área superficial do catalisador influencia o volume de átomos de carbono depositados (grau de grafitização) sobre o catalisador metálico. A nucleação dos NTC na superfície do catalisador possui ligação direta com os defeitos no arranjo cristalino do catalisador, ou seja, quanto mais defeitos apresentar em sua rede cristalina maior será sua atividade catalítica para a síntese de NTC (SOMANATHAN e PANDURAGAN, 2008).

3.2.4.1 Método de síntese por deposição química a vapor em leito fluidizado

O método de síntese por CVD é um método utilizado para produção de NTC em escala industrial, pela possibilidade de controlar temperatura, tempo de síntese, tipo de catalisador e vazão dos gases precursores de carbono (JORIO, 2008). A partir disso, estudos buscam criar variações para este método. Uma variação do método de CVD, utilizada atualmente, é a de deposição química a vapor em leito fluidizado. Entende-se por leito fluidizado a passagem de um fluido (líquido ou gasoso), em direção vertical de baixo para cima, através de um leito de partículas localizadas sobre um distribuidor. Basicamente um leito fluidizado consiste de um distribuidor de gás, o sólido em forma de partículas e uma fonte de gás (WANG *et*

al., 2002). Os sólidos podem ser removidos ou adicionados ao leito de maneira contínua, uma grande vantagem do método. Outra vantagem é a possibilidade de utilizar o catalisador combinado sólido/gás. Como desvantagem do método, a uniformidade e estabilidade do transporte são difíceis de atingir (CORRIAS *et al.*, 2003).

Yen *et al.* (2008) estudaram a produção de NTC pela técnica de deposição química a vapor em leito fluidizado, e as fontes de carbono escolhidas para realizar o processo foram dois polímeros: policarbossilano e polietileno. O catalisador utilizado no estudo foi uma solução de nitrato de ferro e óxido de magnésio. No processo de síntese, o catalisador em pó foi colocado sobre uma lâmina de níquel e inserido dentro de uma câmara de quartzo no reator, utilizando temperaturas entre 800 e 950 °C. Os gases de arreste utilizados foram argônio puro e uma mistura hidrogênio e argônio, ambos com taxas inferiores a 1000 mL/min. Contudo, o aspecto mais importante a salientar deste estudo é a correlação existente entre a temperatura e a formação dos NTC, os autores relataram que temperaturas de sínteses inferiores a 850 °C apresentam uma produção elevada de carbono amorfo e uma presença reduzida de NTC.

Os métodos de CVD e CVD em leito fluidizado são muito utilizados no meio acadêmico para obtenção de NTC por possuírem um custo benéfico de produção relativamente baixo, quando comparados a outros métodos. Além disto, estes métodos possibilitam a produção controlada de NTC, permitindo um controle da tipologia (NTCPS, NTCPM), orientação dimensional (NTC alinhados), o diâmetro dos tubos, a qualidade dos NTC e entre outras.

3.2.4.2 Crescimento do Nanotubos de Carbono por CVD

No meio acadêmico não existe um consenso universal a respeito de modelos para o crescimento de NTC no método de CVD. Contudo, o modelo mais aceito até momento foi o proposto por Baker e colaboradores (1972) que explica o crescimento de estruturas coaxiais de carbono através da dissociação catalítica de uma fonte de carbono sobre as partículas de um catalisador específico. O crescimento dos NTC neste método inicia quando o gás precursor de carbono (geralmente algum hidrocarboneto) começa a se dissociar em uma certa temperatura sobre catalisadores metálicos, geralmente cobalto, ferro e níquel.

Neste modelo o catalisador sofrerá condensação a uma determinada temperatura e formará nanopartículas de metal. Estas durante o processo de síntese serão saturadas por átomos de carbono e assim, o crescimento dos NTC se iniciará. Existem duas formas para que este crescimento ocorra: com o catalisador na extremidade superior do tubo (*tip growth*) ou, com o catalisador na extremidade inferior do tubo (*base growth*) (SINNOTT *et al.*, 1999), Figura 3.5.

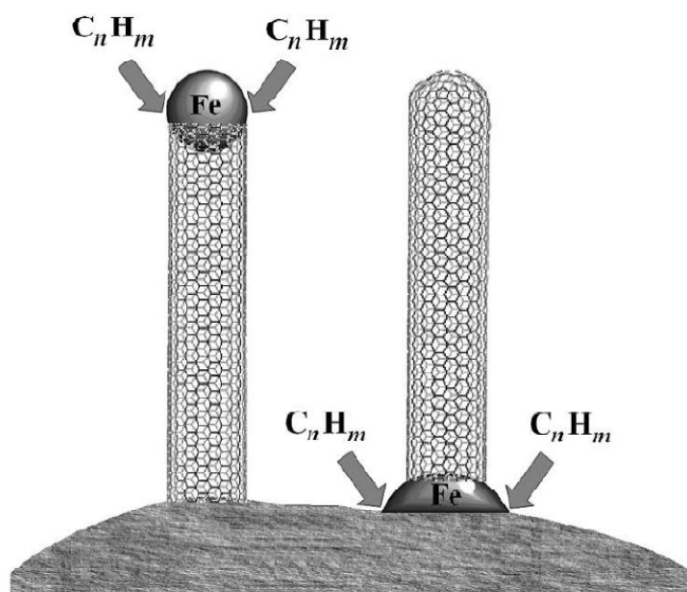


Figura 3.5. Esquema do crescimento de NTC por CVD. Fonte: MACHADO, 2012.

Contudo este modelo de crescimento apresenta uma falha no que diz respeito à quiralidade dos NTC obtidos, não sendo possível prever a orientação que NTC terá ao final da síntese. Com relação à formação (crescimento) dos NTC, o modelo é muito eficiente, todavia quanto à orientação dos tubos ele se demonstra totalmente aleatório a respeito de como os átomos de carbono serão incorporados ao catalisador.

3.3 Estruturas Tridimensionais de NTC

As estruturas tridimensionais de nanotubos de carbono (E3DNTC) são arranjos matriciais tridimensionais formados basicamente de NTC, podendo ser formados por NTCPS e/ou NTCPM. Pode se observar na Figura 3.6 uma imagem

fotográfica de uma E3DNTC e também uma possível representação esquemática destas estruturas. As E3DNTC são geralmente obtidas pela técnica de deposição química à vapor (CVD) (HART, TAYLOR e SLOCUM, 2007).

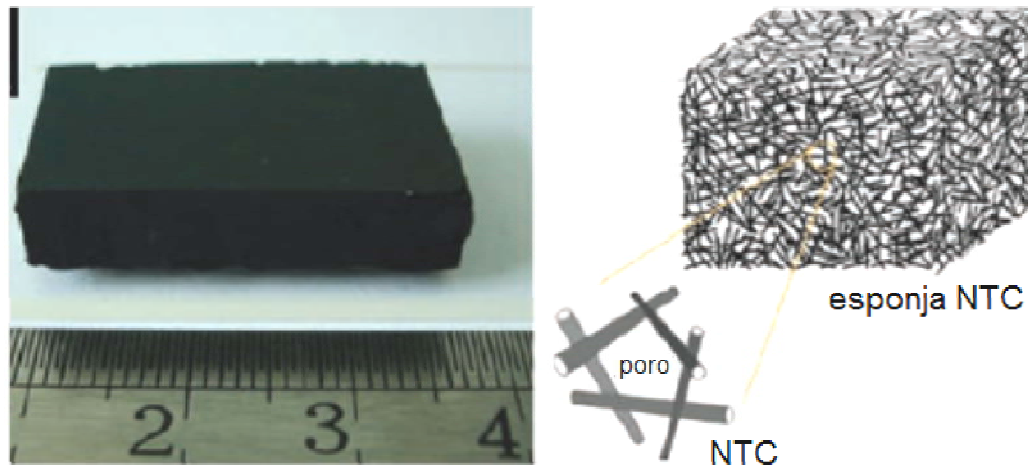


Figura 3.6. Imagem fotográfica de E3DNTC (esponja NTC) e sua representação esquemática. Fonte: (GUI *et al.*, 2010).

O controle minucioso dos parâmetros de síntese está diretamente ligado à organização estrutural e ao arranjo dimensional do NTC dentro das E3DNTC. Devido a estes fatores, as técnicas de arco elétrico e ablação a laser tornam-se inadequadas para obtenção de E3DNTC, porque não permitem um controle adequado dos parâmetros síntese e desta maneira, resultando em estruturas desorganizadas e variadas. A partir do controle adequado dos parâmetros de síntese é possível o desenvolvimento de materiais constituídos de NTC com estruturas organizadas (florestas de NTC) e desorganizadas e/ou desalinhadas (esponjas de NTC).

As estruturas organizadas de NTC (florestas de NTC) também são conhecidas na literatura como NTC verticalmente alinhados, sendo constituídas por NTC com diâmetros nanométricos e com comprimento de micrometros, milímetros e até centímetros. Este controle da orientação (direção) e da altura possibilita uma grande gama de aplicações futuras nas áreas de eletrônica, eletroquímica, sensores de gases, aplicações ambientais, entre outras (DURAN *et al.*, 2016).

Por sua vez, as E3DNTC que possuem estruturas desorganizadas são atualmente denominadas esponjas de NTC, e apresentam propriedades interessantes como baixa densidade, elevada porosidade e grande área superficial. Devido a estas propriedades as esponjas de NTC despertam muito interesse da área ambiental, porque estas estruturas possuem alta capacidade de adsorção, separação e absorção de óleos e produtos químicos reativos como solventes orgânicos (GUI *et al.*, 2009 e HASHIM *et al.*, 2012). Segundo a literatura as estruturas tridimensionais desorganizadas apresentam também grande estabilidade térmica e mecânica, flexibilidade e também uma notável capacidade de absorver óleos. Além destas aplicações a baixa densidade destas estruturas possibilita um baixo índice de refração de luz, podendo ser considerado potencialmente o material mais escuro já desenvolvido pelo homem (LIU, MA e ZHANG, 2011 e GUI *et al.*, 2011).

3.3.1 Florestas de NTC

Desde que Iijima estudou os NTC, as pesquisas nesta área sempre visaram produzir NTC de qualidade, com tipologia controlada (NTCPS ou NTCPM) e de forma organizada (alinhados e direção definida), buscando futuras aplicações destes materiais. As florestas de NTC surgiram desta busca. Estas estruturas apresentam NTC com diâmetro, comprimento e tipologia controlados, geralmente obtidas pelo método de CVD clássico ou suas variações.

No estudo realizado por LEPRO *et al.* (2010) florestas de NTC foram produzidas por CVD utilizando como substrato para catalisador uma haste de aço inoxidável flexível revestida por filmes finos (Al, Al_2O_3 , Si ou SiO_x) em vez de pastilhas de silício convencionalmente utilizadas. Os gases escolhidos em seu estudo foram hidrogênio e argônio, como gás ativador e inerte, respectivamente. Como relação aos gases percussores de carbono foi realizado um estudo comparativo entre acetileno (C_2H_2 , >99,6%) e etileno (C_2H_4 , 99,995%) e temperatura de síntese de 760 °C durante 10 min. Os autores concluíram que o crescimento alinhado e a homogeneidade das florestas de NTC está correlacionada diretamente com o substrato (filme fino) em que o catalisador é depositado. Também foi

salientada a importância da inserção de H₂ antes de se atingir a temperatura de síntese. Segundo o estudo, o hidrogênio é fundamental para a produção de florestas de NTC mais densas e com tamanhos mais elevados. Para os gases percussores de carbono (etileno e acetileno), foi constatado que ambos os gases são indicados para síntese de florestas de NTC, contudo o acetileno resultou em florestas com alturas maiores e mais homogêneas que as produzidas por etileno.

CHOI *et al.* (2010) realizaram um estudo para verificar a importância do alumínio como camada tampão para síntese de florestas de NTC. Esta camada tampão é um filme fino que serve de suporte para deposição das nanopartículas de ferro sobre substrato escolhido (sílica). Foi constatado que as camadas tampão são responsáveis diretas pelo alinhamento vertical das florestas de NTC porque permitem uma melhor dispersão do catalisador na sílica. Segundo os autores as florestas de NTC que foram sintetizadas apenas com partículas de ferro no suporte apresentaram NTC altamente desordenados e desalinhados. E por fim, relatou-se que existe uma correlação direta entre a espessura dos filmes finos e o diâmetro dos NTC das florestas obtidas.

Os autores CHEN *et al.* (2016) também evidenciaram esta correlação entre a espessura do filme fino e o diâmetro dos NTC produzidos. Neste estudo os autores conseguiram sintetizar pelo método de CVD florestas de NTCPs com tubos de diâmetro médio de 2 nm e elevada pureza. O catalisador utilizado foi um combinado de camadas de filmes finos de 0,5 a 2,5 nm de espessura formando uma espécie de sanduíche (Al/Fe/Al) sobre um substrato de sílica. Observou-se que os diâmetros dos NTCPs foram semelhantes às espessuras dos filmes finos. Outro resultado interessante foi que a altura e densidade das florestas de NTC possui alguma correlação com fluxo do gás percussor de carbono utilizado durante a síntese.

Recentemente KAO *et al.* (2016) obtiveram florestas de NTCPM revestidas com filmes finos de nitreto de titânio para possíveis aplicações como supercapacitores. Estas florestas NTC revestidos com titânio apresentaram uma área superficial significativa (cerca 81 m²/g) e desta forma, um aumento de 400 vezes em sua capacidade elétrica (capacitância) quando comparada às florestas sem revestimento. Outro estudo referente à aplicação das florestas de NTCPM foi realizado por XIAO *et al.* (2016), no qual as florestas de NTC foram produzidas sobre

uma ponteira de tungstênio. Estas ponteiros são usadas comumente no microscópio de força atômica (AFM) e no microscópio de varredura de tunelamento (STM). O estudo indicou que o revestimento da ponteira de tungstênio com florestas de NTCPM diminuiu a trepidação da ponteira e melhora a sua condutividade. Apesar de que os resultados apresentados no artigo foram preliminares, já demonstram possíveis aplicações futuras das florestas de NTC em microscópios eletrônicos.

3.3.2 Esponjas de NTC

TING, LI e CHANG (2004) relataram a obtenção de junções 3D de NTC a partir da técnica de CVD utilizando como superfície (substrato) para a síntese uma lâmina de silício com uma ranhura onde os catalisadores em pó (Fe, Ni, FeS e ferroceno) foram depositados. A temperatura de síntese para todos os testes realizados foi de 900 °C. Os gases utilizados foram metano, como o precursor de carbono, e hidrogênio para ativar os catalisadores. Uma ideia interessante proposta pelos autores foi a de não cortar o fluxo de hidrogênio durante todo o processo de síntese, cujo tempo total foi de 10 minutos. Os autores chegaram a uma conclusão relevante no momento em que compararam as micrografias obtidas pelo MET: apenas as amostras que utilizavam o catalisador ferroceno produziram as junções 3D. Este resultado ocorreu porque o ferroceno a 470 °C começa a se decompor termicamente liberando átomos de ferro no interior do reator, desta maneira facilitando a formação das junções.

Os autores LIU *et al.* (2007) utilizaram uma variação da técnica de CVD conhecida como deposição química a vapor catalisada (CCVD). O princípio deste método se baseia na utilização de um catalisador em solução, ou seja, disperso, durante processo de síntese dos NTC (ABBASLOU, SOFTAN e DALAI 2010). Os autores obtiveram diferentes nanofitas de carbono constituídas com NTC altamente ramificados e também alguns nanobastões de carbono. A respeito destas ramificações é importante salientar que as junções encontradas nas estruturas sintetizadas pelos autores eram tridimensionais e bidimensionais. As estruturas 3D apresentavam o formato de K e as 2D apresentavam forma Y e podem ser observadas na Figura 3.7. Os autores após analisarem o material obtido no trabalho

por Raman, MEV e MET, concluíram que a formação desta junção está diretamente ligada às temperaturas de sínteses utilizadas (1123, 973 e 823 °C) e desta maneira, foi possível constatar que a temperatura é um fator crucial no mecanismo de crescimento dos NTC.

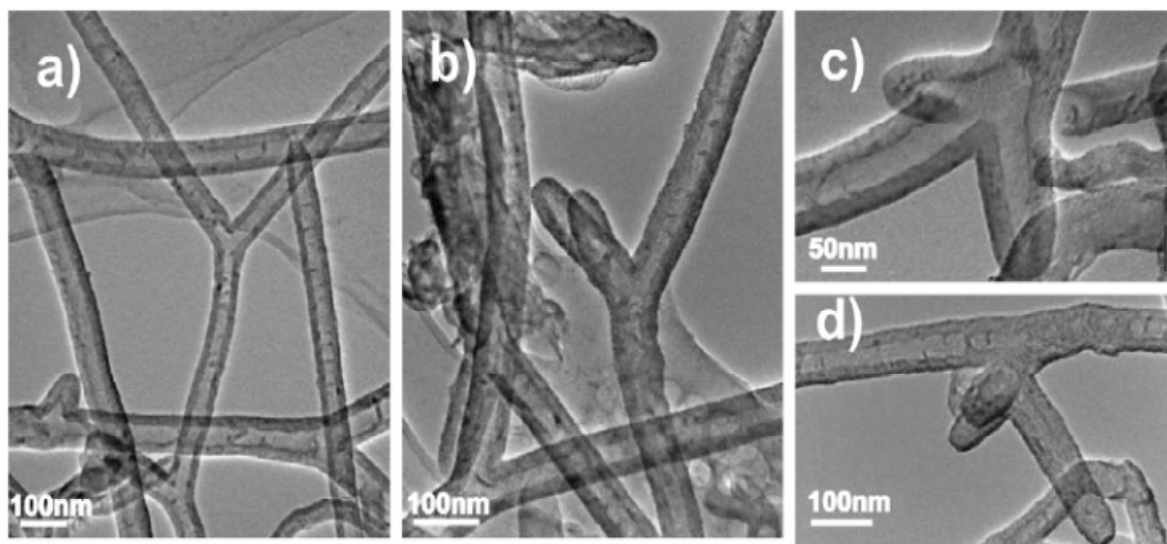


Figura 3.7. (a) Junções 2D em formato de Y; (b-d) Junções 3D em formato de K. Fonte: LIU *et al.*, 2007.

GUI *et al.* (2009) relataram a obtenção de uma das primeiras estruturas tridimensionais de NTC com tamanho macroscópico, a qual denominaram “esponja de NTC” (dimensões: 4 cm de comprimento x 3cm de altura x 0,8 cm de largura). Esta esponja é constituída por NTC de parede múltiplas dispostos em uma conformação estrutural porosa e interligada tridimensionalmente na forma de um quadro. Em seu estudo, a síntese desta esponja foi realizada através do método CCVD. O catalisador escolhido foi ferroceno, o percussor de carbono foi o 1,2-diclorobenzeno e a atmosfera foi uma combinação de hidrogênio (300 mL/min) e argônio (2000 mL/min). O processo de síntese durou 4 horas a uma temperatura de 860 °C. Os autores observaram através de micrografias de MEV e MET que aparentemente não há diferença de distribuição entre os NTC da superfície superior e os das paredes laterais do material, e com isto, afirmaram que aparentemente existe uma homogeneidade em sua composição estrutural. Constataram através de

um teste absorção que estrutura apresenta uma capacidade elevada de absorção de óleos e possivelmente de resíduos químicos.

Em outro estudo, os autores HASHIM *et al.* (2012) também produziram uma estrutura tridimensional de NTC semelhante a uma esponja, porém, diferente da esponja relatada por GUI *et al.* (2010) por possuir boro em sua rede tridimensional. Esta estrutura foi obtida por uma variação do método de CVD chamado de método de deposição química a vapor assistida por aerossol (AACVD). Este método trabalha de forma semelhante ao de CCVD. A diferença encontra-se na forma que catalisador é dispersado dentro de reator de síntese. O catalisador utilizado foi uma mistura de tolueno (anidro), ferroceno (25 mg/mL) e trietilborano em proporção Fe:B de 5:1. Os autores elucidam dois aspectos interessantes com relação à obtenção de esponjas de NTC: a importância da formação de ramificações (junções) para obtenção das redes de NTC e, a grande diferença que a introdução do boro causa no processo de síntese e obtenção destas estruturas. O boro está diretamente ligado à formação de ramificações e de “cotovelos” ou “joelhos” que são dobras nos NTC (Figura 3.8). Segundo o estudo estes “cotovelos” possuem uma grande energia molecular covalente, facilitando a obtenção de E3DNTC porque formam nanojunções covalente entre os NTC.

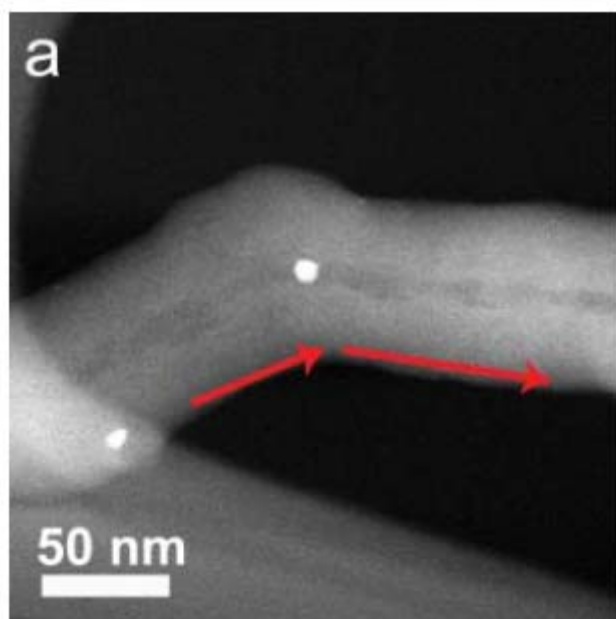


Figura 3.8. Micrografia MET do “cotovelo” ou “joelho” formado pela presença de boro. Fonte:

(HASHIM *et al.*, 2012).

ERBAY *et al.* (2015) produziram esponjas de NTCPM pelo método de CVD utilizando como catalisador ferroceno comercial e um forno com diferentes temperaturas em seu interior. O aspecto interessante deste processo de síntese é que o ferroceno estava no estado sólido e não em solução como nos trabalhos anteriores. Este catalisador foi colocado dentro de uma barquinha de sílica em uma região de temperatura menor do forno (120 °C) e foi arrastado pelos gases durante a síntese. A esponja se formou sobre o tubo de quartzo. O objetivo do trabalho foi produzir eletrodos para eletroquímica (ânodos de alto desempenho) ou possíveis pilhas de NTCPM. O eletrodo produzido gerou alta potência, cerca de 2150 W. Segundo os autores esta potência é maior que a apresenta por eletrodos de grafite puro comerciais, e que estes resultados estão atrelados à grande área superficial da esponja de NTCPM.

Outro estudo que apresentou método de síntese por CVD semelhante foi realizado por Yang *et al.* (2015). Neste trabalho os autores visaram à produção de esponjas de NTC dopadas com N para aplicação como eletrocapacitores. Após a obtenção, as esponjas de NTC eram tratadas com uma mistura de ácido sulfúrico e ácido nítrico durante 5 horas, e após, lavadas com água deionizada e secas a temperatura ambiente. Em seguida as amostras eram submetidas a uma solução contendo ácido clorídrico e anilina e ultrasonificadas durante 30 min. Por fim, secas e submetidas a tratamento térmico 900 °C durante 4 h. Após todo este processo foi possível a obtenção de esponjas de NTC dopadas com nitrogênio. Estas estruturas apresentaram uma elevada condutividade elétrica e alta resistência à corrosão.

No estudo relatado por Li *et al.* (2016), os autores obtiveram uma esponja de NTC/ferrita de níquel pelo método de modelagem por gelo, com intuito de utilizar estas esponjas como biosensores de glicose. Os NTCPM utilizados nesta pesquisa foram adquiridos comercialmente (pureza de 95%, diâmetro médio entre 10-30 nm e comprimento de 5-15 µm). Os resultados obtidos neste estudo indicaram que as esponjas de NTC/NiFe₂O₄ possuem propriedades catalíticas promissoras.

Outro estudo que produziu esponjas NTC utilizando níquel como catalisador foi o de SIDDIQ *et al.* (2016). Neste estudo os autores utilizaram uma lâmina de

sílica como substrato, recoberta com partículas de Ni/Cu. A esponja foi produzida por CVD e o crescimento do NTC ocorreu em ambos os lados da lâmina de sílica, ou seja, a lâmina encontrou-se no interior da esponja de NTC. Os autores testaram a absorção das esponjas de NTC para diferentes solventes e óleos minerais, apresentando grau de absorção entre 128 a 1885 % de sua massa. O maior valor foi obtido para a absorção de etileno glicol. Os valores de absorção de óleos não foram superiores a 600 % em massa. O estudo demonstrou a grande capacidade de absorção de óleos e solventes das esponjas de NTC e que estas estruturas são hidrofóbicas. Contudo o processo de síntese descrito no estudo é muito demorado, cerca de 8 horas. Este tempo de síntese dificulta consideravelmente a obtenção do material, tornando o processo menos atraente para as indústrias.

Muñoz-Sandoval *et al.* (2017) produziram esponjas de NTC constituídas por nanofibras de carbono e NTCPM dopados com nitrogênio. O método de síntese para estas estruturas foi a deposição química de vapor assistida por aerossol (AACVD). Foi empregada uma mistura de ferroceno, benzilamina (precursor de C e N), tiofeno e etanol. O gás de arrete foi argônio e o gás ativador foi hidrogênio. A temperatura de síntese foi de 1020 °C, por duas horas. Com relação à absorção de solventes e combustíveis pela esponja, foi possível constatar ótimos resultados de absorção, semelhantes aos estudos anteriores. Sobre o grande caráter hidrofóbico destas esponjas, os autores concluíram que se deve possivelmente a alta presença de NTCPM e nanofibras de carbono na superfície do material, contudo ainda serão necessários estudos aprofundados a respeito deste caráter hidrofóbico.

3.4 Catalisador

A magnésio-ferrita (MgFe_2O_4) é um óxido semicondutor da família do espinélio com propriedades ferrimagnéticas (magneticamente macio). Os materiais desta família geralmente apresentam magnetismo espontâneo em temperatura ambiente e em temperaturas superiores à de Curie passam a ser paramagnéticos. Os espinélios possuem fórmula química genérica AB_2O_4 e arranjo cristalino cúbico de face centrada. A estrutura normal destes minerais (Figura 3.9) é constituída por íons bivalentes (A^{2+}) cercados por quatro íons oxigênios formando sítios tetraédricos, e por íons trivalentes (B^{3+}) que formam sítios octaédricos cercados por seis íons

oxigênio. Contudo a magnésio-ferrita não segue à risca este padrão estrutural. Segundo a literatura sua configuração estrutural é um espinélio parcialmente inverso, e neste caso metade dos sítios tetraédricos são preenchidos por íons metálicos trivalentes e metade dos sítios octaédricos são preenchidos por íons bivalentes (DALT, 2008; ANAMI e COSTA, 2013).

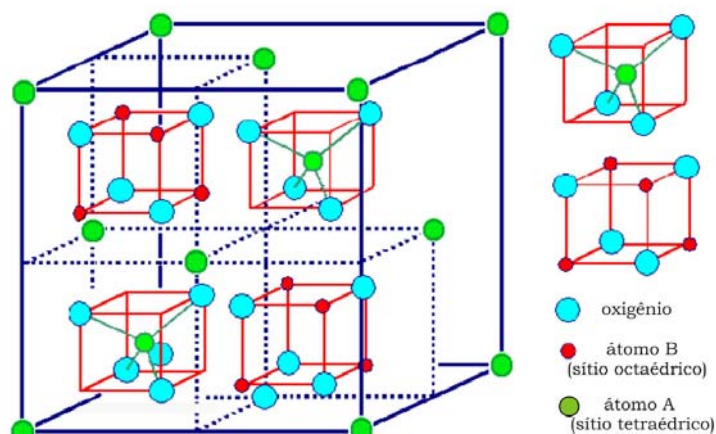


Figura 3.9. Representação estrutural do espinélio clássico (DA DALT, 2008).

Para produção de magnésio-ferrita sintética existem inúmeros métodos químicos descritos na literatura tais como coprecipitação, sol-gel, síntese hidrotérmica, microemulsão, síntese por combustão em solução (SCS), entre outros. Estes em sua maioria precisam de temperaturas elevadas de síntese ($\geq 1100\text{ }^{\circ}\text{C}$) (DA DALT, 2008). Em temperaturas elevadas ocorre a perda das partículas finas do pó, ou seja, há um aumento de tamanho grão e cristalito, e por sua vez uma diminuição da área superficial específica do material produzido (HUANG *et al.*, 2006).

Segundo KHOT *et al.* (2013) o método de síntese por combustão em solução (SCS) é considerado o mais convencional para obtenção de magnésio-ferrita, porque produz pós nanoestruturados de alta qualidade e também permite o melhor controle das propriedades finais dos materiais.

3.4.1 Síntese por combustão em Solução

A síntese por combustão em solução é um método muito eficaz para produção de diferentes tipos de nanomateriais e vem sendo constantemente aplicada na obtenção de pós-cerâmicos. Este método trabalha fundamentalmente com os conceitos termodinâmicos, aplicados nas áreas de conhecimento dos propelentes e explosivos (GARCIA, 2011).

Segundo PATIL *et al.* (2008) a SCS compõe-se basicamente da combinação entre seus reagentes em meio aquoso, utilizando um agente complexante (combustível) tal como ácido cítrico, ácido oxálico, tetraformol de trisazina, glicina, ureia, entre outros, e agentes oxidantes (usualmente nitratos metálicos) cujos íons são responsáveis pela oxidação do combustível (DA DALT *et al.*, 2011). A mistura é aquecida entre 150 e 500 °C até sofrer uma ignição autossustentável em uma rápida reação de combustão que pode chegar a mais de 1700 °C, formando ao final do processo um produto sólido frequentemente cristalino e desaglomerado (SOUSA *et al.*, 1999). A alta exotermia resultante da reação entre o nitrato do metal de transição e o combustível permite, se desejado, a incorporação de íons de impurezas ou dopantes no catalisador. A distribuição dos dopantes ao longo do material hospedeiro é uniforme devido à mistura atômica dos reagentes na solução inicial.

Controla-se o tamanho das partículas produzidas na SCS utilizando-se combustíveis adequados em concentrações adequadas, modificando-se assim a natureza da reação de combustão. A relação estequiométrica para a síntese por SCS é estabelecida pelo método da química dos propelentes (JAIN *et al.*, 1981). Nem sempre o catalisador estequiométrico é o mais eficiente pois os parâmetros que irão afetar esta relação são diversos, tais como tipo do combustível, razão entre concentração de combustível e oxidante, excesso de oxidante, temperatura de ignição e quantidade de água usada na mistura dos reagentes. As propriedades dos pós como tamanho de cristalito, área superficial específica e natureza de aglomeração (forte ou fraca) são regidas diretamente pela entalpia e pela temperatura de chama gerada durante a combustão. Estas características da chama dependerão diretamente da natureza do combustível e da razão combustível-oxidante empregada (LIU *et al.*, 2004; JEONG *et al.*, 2004).

4 PROCEDIMENTO EXPERIMENTAL

O fluxograma da Figura 4.1 resume o procedimento experimental utilizado no desenvolvimento desta tese.

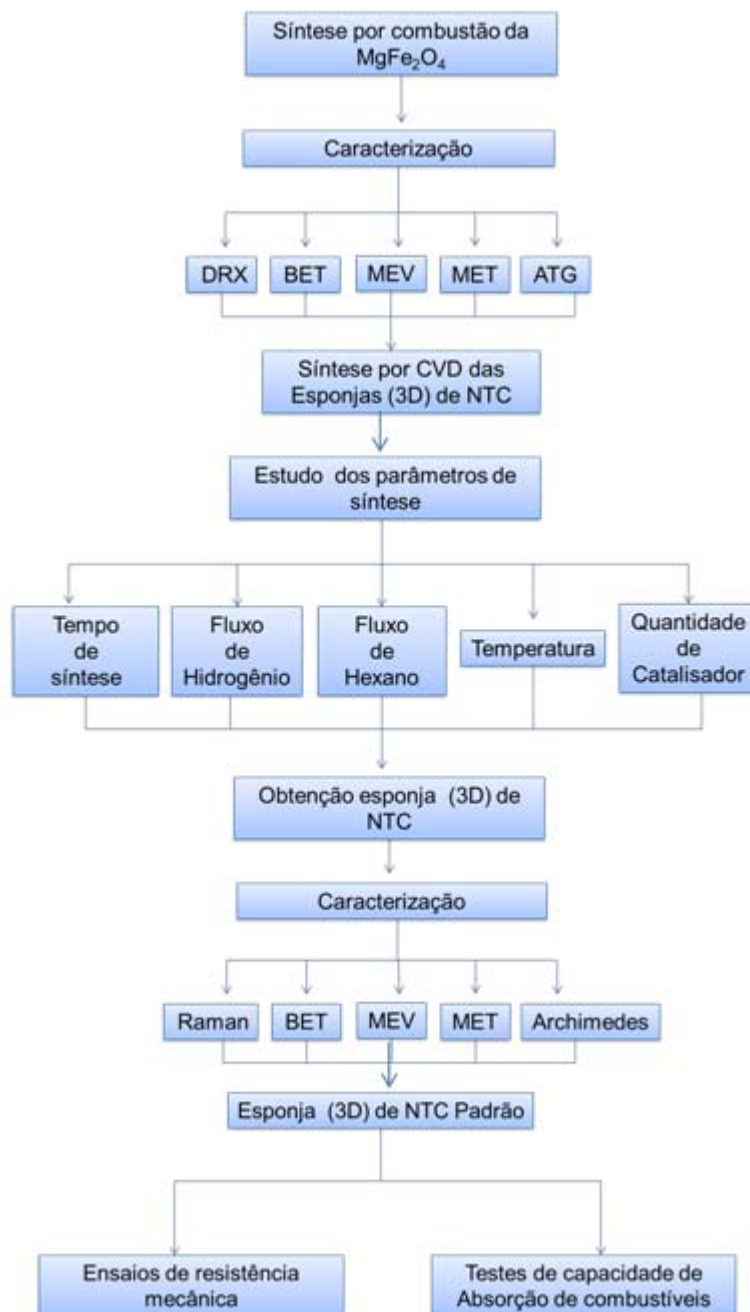
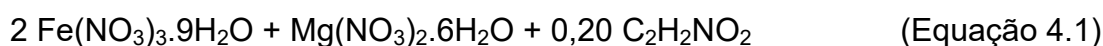


Figura 4.1. Fluxograma indicando os principais procedimentos experimentais adotados.

4.1 Metodologia

4.1.1 Síntese do catalisador (MgFe₂O₄)

A magnésio-ferrita (MgFe₂O₄) nanoestruturada em pó foi obtida neste estudo através da técnica de síntese por combustão em solução (SCS). Neste caso, 10,52 g de nitrato de magnésio (Mg(NO₃)₂ · 6H₂O) e 27,62 g de nitrato de ferro III (Fe(NO₃)₃ · 9H₂O) foram individualmente dissolvidos em água e depois misturados um ao outro. A solução formada foi submetida à agitação constante e aquecimento durante aproximadamente 5 min. Quando se atingiu 60 °C adicionou-se cerca 15,40 g de glicina (C₂H₂NO₂) (previamente dissolvida em água), atuando como combustível neste processo. Esta relação estequiométrica de precursores/combustível foi estabelecida pelo método conhecido como química dos propelentes (JAIN *et al.*, 1981) e pode ser melhor evidenciada pela Equação 4.1:



Após a adição da glicina a temperatura e a agitação foram mantidas por alguns minutos para promover uma completa homogeneização. A solução foi então inserida em um forno elétrico pré-aquecido a 400 °C até a combustão completa (cerca de 15 min). Para a eliminação de resíduos orgânicos e desenvolvimento do sistema cristalino as amostras foram tratadas termicamente em diferentes temperaturas (Tabela 4.1). Os catalisadores não foram submetidos a nenhum processo de moagem ou de peneiramento após tratamento térmico.

Tabela 4.1. Temperaturas de tratamento térmico do catalisador

Amostra	Temperatura de tratamento térmico (°C)
Ct0	--
Ct1	500
Ct2	700
Ct3	900
Ct4	1100
Ct5	1200

Os catalisadores sintetizados foram caracterizados por difração de raios X, visando determinar as fases cristalinas presentes e o tamanho de cristalito; por técnicas de adsorção de nitrogênio (BET) para obtenção dos valores de área superficial específica e por MEV para observação de sua estrutura morfológica.

4.1.2 Síntese da esponja de NTC

No intuito de produzir arranjos tridimensionais de NTC (esponjas de NTC) uma série de parâmetros de síntese foram avaliados no decorrer do desenvolvimento prático desta tese: tempo de síntese, temperatura, quantidade de catalisador (em volume), catalisador produzido em diferentes temperaturas de tratamento térmico e o fluxo de hidrogênio e hexano (em volume).

Utilizou-se um sistema CVD clássico (Figura 4.2) constituído por um forno elétrico (Sanchis) com temperatura máxima de 1300 °C; um tubo de quartzo de 1,20 m de comprimento e diâmetro interno de 60 mm; quatro controladores de fluxo sendo um para o hidrogênio, um para o nitrogênio e dois para o argônio. Como suporte para o catalisador foi utilizado um porta-amostra de alumina com dimensões de 8,78 mm de altura por 14 mm de comprimento e 9,9 mm de espessura (Figura 4.3).

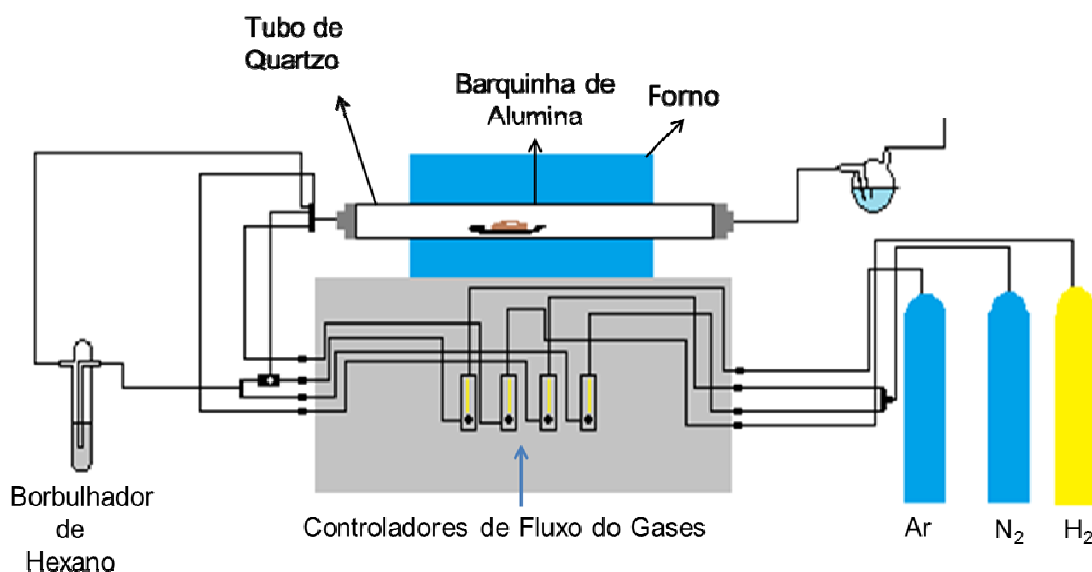


Figura 4.2. Desenho esquemático do reator CVD utilizado.



Figura 4.3. Fotografia do porta-amostra de alumina utilizado.

Inicialmente definiu-se qual seria a sequência de passos a ser empregada no processo de síntese por CVD, baseada em dados da literatura. De maneira geral seguiram-se as seguintes etapas:

1. O catalisador magnésio-ferrita é pesado (Tabela 4.2) e transferido a um porta-amostra de alumina e inserido no forno;
2. O forno é programado para aquecer até uma temperatura específica (temperatura de patamar, Tabela 4.3);
3. O fluxo de argônio é contínuo ($300 \text{ cm}^3/\text{min}$) até atingir-se a temperatura de patamar. Os tempos de patamar escolhidos foram 20, 30, 40 e 50 minutos;
4. O fluxo de hidrogênio (Tabela 4.4) é liberado no momento em que o forno atinge 600°C , e permanece até seu resfriamento a 500°C ;
5. O fluxo de hexano (Tabela 4.5) é liberado quando o forno chega à temperatura de patamar especificada e o fluxo de argônio é então fechado;
6. Ao final do tempo de patamar, o fluxo de hexano é fechado e o de argônio é novamente liberado ($300 \text{ cm}^3/\text{min}$) mantendo-o constante até 200°C ;
7. A 100°C o fluxo de argônio é fechado, a amostra é retirada do forno, pesada e armazenada.

Tabela 4.2. Variação da quantidade de catalisador utilizada.

Amostra	Quantidade de catalisador (g)	Tempo (min)	Temperatura (°C)	H ₂ (cm ³ /min)	Hexano (cm ³ /min)	Argônio (cm ³ /min)
QC1	0,015	40	850	100	150	300
QC2	0,030					
QC3	0,050					
QC4	0,100					
QC5	0,150					

Tabela 4.3. Temperaturas de síntese utilizadas.

Temperatura	Tempo (min)	H ₂ (cm ³ /min)	Hexano (cm ³ /min)	Argônio (cm ³ /min)
700	40	100	150	300
800				
830				
850				
870				
890				
900				

Tabela 4.4. Valores de fluxo de hidrogênio utilizado.

Amostra	Fluxo de H ₂ (cm ³ /min)	Tempo (min)	Temperatura (°C)	Fluxo de Hexano (cm ³ /min)	Fluxo de Argônio (cm ³ /min)
H1	50	40	850	100	300
H2	100				
H3	150				

Tabela 4.5. Valores de fluxo de hexano utilizado.

Amostra	Fluxo de hexano (cm ³ /min)	Fluxo de H ₂ (cm ³ /min)	Tempo (min)	Temperatura (°C)	Fluxo de Argônio (cm ³ /min)
HEX0	50	100	40	850	300
HEX1	100				
HEX2	150				
HEX3	200				

Além da avaliação do efeito da quantidade de catalisador utilizado, foram realizados outros experimentos a fim de observar a influência da temperatura de tratamento térmico utilizada na etapa de síntese dos catalisadores sobre as propriedades dos NTC produzidos. Utilizou-se como parâmetros na etapa de CVD neste experimento: temperatura de patamar 850 °C, tempo de patamar 40 minutos, fluxo de argônio, hidrogênio e hexano de 300, 100 e 150 cm³/min, respectivamente.

Por fim, visando-se validar o processo foram realizadas três sínteses em outro reator de CVD, localizado no Laboratório de NTC da UNIFRA, em parceria com o professor Sergio Roberto Mortari. O reator utilizado nesta síntese era constituído por um forno Jung (modelo LT3. 9013) com temperatura máxima de 1300 °C, um tubo de quartzo de 1,20 m de comprimento e diâmetro interno de 32 mm, fluxômetro múltiplo (Hidrogênio/Argônio/Etileno) (modelo P31S1VA1). O processo de síntese diferenciou-se apenas na troca do gás percussor de carbono, o hexano foi substituído por etileno, a quantidade de catalisador utilizada foi de 0,1 g e os demais parâmetros foram mantidos.

4.2 Métodos de caracterização

Após obtenção das esponjas de NTC, o material foi caracterizado por diversas técnicas para correlacionar os parâmetros de síntese e as propriedades físicas e químicas que formam a estrutura tridimensional obtida.

4.2.1 Espectroscopia Raman

A espectroscopia Raman é considerada a técnica mais eficiente para a caracterização de NTC, tanto de forma qualitativa quanto de forma quantitativa. É uma técnica instrumental cujos sinais das bandas D, G, RBM e G' são característicos de estruturas carbonosas, em especial NTC (Figura 4.4).

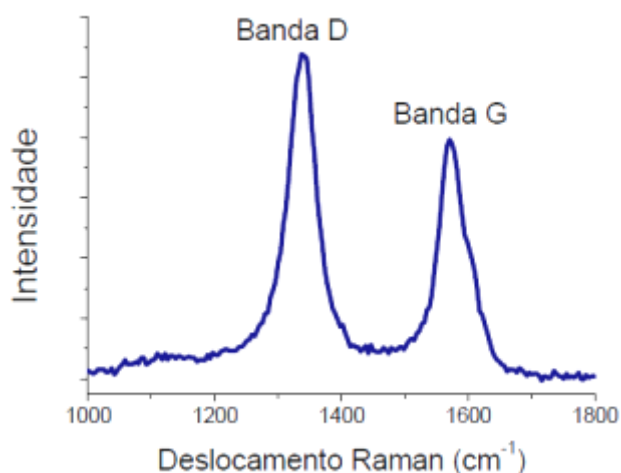


Figura 4.4. Espectro Raman característico de NTC. Adptado de SEIXAS, 2010.

O efeito Raman foi descoberto pelo físico indiano Chandrasekhar Raman, e fundamenta-se no espalhamento que os fótons causam ao chocar com as moléculas da amostra. Esta técnica demonstra a natureza das ligações moleculares e o grau de desordem das redes cristalinas, através disso podemos definir algumas propriedades eletrônicas, ópticas e mecânicas dos NTC (LOBO *et al.*, 2005). A Figura 4.4 apresenta um espectro de Raman característico para NTCPM, onde se observa as bandas D e G em 1342 e 1572 cm⁻¹, respectivamente.

As análises foram realizadas no espectrômetro Raman Renishaw in Via, em temperatura ambiente (25° C), no intervalo de análise de 0 a 2500 cm⁻¹, utilizando-se

um laser de comprimento de onda de 532 nm. Todos os espectros Raman apresentados nesta tese foram obtidos em três pontos randômicos da amostra. O grau de pureza das amostras foi determinado pela relação de intensidades das bandas D e G (I_D/I_G) obtidas nos espectros Raman. Esta razão permite quantificar o grau de grafitação de carbono, este sendo o grau (índice) de conversão de carbono amorfo, semi-ordenado ou livre, em estruturas gráficas ordenadas tridimensionalmente.

4.2.2 Difração de Raios X

A difração de raios X se baseia no espalhamento elástico, que ocorre quando os raios X atingem um material. Este espalhamento não gera perda de energia para os elétrons do átomo (dispersão ou espalhamento coerente), desta forma o fóton de raios X que colidiu com elétron muda sua direção, porém mantém a mesma fase do fóton incidente. Caso os átomos do material analisado se encontrarem arranjados de maneira sistemática (simétrica), o espalhamento elástico gerado pelos raios X sobre este material vai apresentar distâncias próximas ao comprimento de onda da radiação incidente.

A partir deste princípio é possível constatar que as relações de fase entre os espalhamentos ocorridos apresentam periodicidade e também que os efeitos da difração de raios X podem ser observados por vários ângulos. Foi observando esses fatos que físicos ingleses desenvolveram a lei que rege as técnicas de análise por DRX até hoje, conhecida como lei de Bragg. Esta lei é expressa por $n \lambda = 2 d \sin \theta$, onde λ é o comprimento de onda da radiação incidente, “n” a um número da ordem de difração, “d” é a distância interplanar para o conjunto de planos hkl (índices de Miller da estrutura cristalina) e θ ângulo de incidência dos raios X (obtido entre o feixe incidente e os planos) (CULLITY e STOCK, 1956; KAHN, 2013).

As fases presentes na composição de catalisador ($MgFe_2O_4$) foram analisadas por difração de raios X (XRD) utilizando um equipamento Philips X'Pert MPD, equipado com um monocromador de grafite e um ânodo fixo operado a 40 kV e 40 mA, aplicando uma radiação Cu-K α (0,154056 nm). A faixa angular analisada foi de 5 a 75° com passos de 0,05° (3 s por passo) e *riffs* de 0,5°.

A partir do difratograma obtido, o tamanho de cristalito foi calculado pela equação de Scherrer (Equação 4.2) utilizando o *software* Excell para realizar a medida da largura na meia altura (β), considerando o pico de maior intensidade da magnésio-ferrita (311).

$$D_p = \frac{K \cdot \lambda}{\beta \cdot \cos \theta} \quad \text{Equação 4.2}$$

Onde: D_p representa o tamanho de cristalito;

K é uma constante dependente da forma da partícula – 0,94 (ANTÃO *et al.*, 2005; DERAZ *et al.*, 2013);

λ é o comprimento de onda da radiação eletromagnética ($\lambda_{Cu} = 1,5406$ Å, referente à radiação principal emitida pelo cobre);

θ é metade do ângulo de difração ou ângulo de Bragg e,

β é a largura total na meia altura do pico de maior intensidade da fase cristalina analisada (radianos).

4.2.3 Microscopia eletrônica

A microscopia eletrônica de varredura (MEV) trabalha com um feixe que varre a amostra e faz com que a amostra emita elétrons (elétrons secundários). O processo realiza-se através da aplicação de uma diferença de potencial (da ordem de 0,5 a 30 kV). A resposta dos feixes que incidem na amostra e retornam são reunidas e analisadas por um receptor, desta forma montando uma imagem (BOGNER *et al.*, 2007). As micrografias de MEV foram realizadas em um microscópio JEOL (JSM 6060) com uma tensão de 10 a 20 kV.

A microscopia eletrônica de transmissão (MET) trabalha com a emissão de feixes de elétrons de alta energia cinética no vácuo. Os feixes incidem sobre uma amostra ultrafina. Esta técnica produz imagens planas com uma capacidade de aumento bastante elevada e desta maneira permitindo a visualização de NTC

(KITSUGI *et al.*, 1995; LIMA *et al.*, 2007). As imagens por MET foram obtidas em um microscópio JEOL (modelo JEM 1200 EXII) operando entre 80 kV e 100 kV, com intervalo de ampliação de 5.000 a 500.000 X.

4.2.4 Análise termogravimétrica

A análise por termogravimetria (ATG) possui como função analisar a mudança de massa das substâncias em diferentes temperaturas dentro de um ambiente controlado. Esta técnica não é muito atrativa para caracterizar substâncias a base de carbono, pelo fato de que as diferentes estruturas alotrópicas do carbono queimam em intervalos pequenos de temperatura (MÜLLER *et al.*, 1997; LIMA *et al.*, 2007).

A análise térmica do catalisador e da esponja obtida foi realizada em um equipamento Netzsch 449. A amostra foi aquecida na faixa de temperatura de 50 a 1300 °C, com taxa de aquecimento de 10 °C/min em atmosfera de ar seco (O₂).

4.2.5 Determinação da área superficial específica e tamanho de poros

A área superficial específica do catalisador tratado em diferentes temperaturas foi determinada pelo modelo proposto por Branauer, Emmett e Teller (1938) (BET). O tamanho de poros foi determinado através do modelo proposto por Barret, Joyner and Halenda (BJH). Utilizaram-se isotermas de adsorção e dessorção de nitrogênio em temperatura de -196 °C (nitrogênio líquido) (Quantachrome, NOVA 1000e). As amostras foram previamente secas em estufa a 100 °C por 24h e após, transferidas ao porta-amostras e secas em vácuo por 3h.

4.2.6 Determinação da área superficial específica por Arquimedes

A densidade aparente (DA) e da porosidade aparente (PA) dos NTC foram analisadas pelo método de Arquimedes (HEATH, 1992). Neste método a esponja de NTC foi previamente pesada (P_{seco}) em uma balança analítica e depois, submersa em querosene por 24 h. Após este período, a esponja foi novamente pesada (P_{saturado}). Por fim, a esponja foi pesada submersa em querosene (P_{imerso}). A

densidade aparente e da porosidade aparente foram determinadas através da solução das seguintes equações:

$$DA = \left(\frac{P_{saturado}}{P_{saturado} - P_{imerso}} \right) * 100 \quad \text{Equação 4.3}$$

$$PA = \left(\frac{P_{saturado} - P_{seco}}{P_{saturado} - P_{imerso}} \right) * 100 \quad \text{Equação 4.4}$$

4.2.7 Ensaio de compressão

As esponjas de NTC foram cortadas em três pedaços de 6 mm de diâmetro x 10 mm de comprimento cada um. Durante o ensaio, a força aplicada pela célula promove uma expansão lateral visível na amostra até esta apresentar uma forma final semelhante a um disco. O objetivo desta análise é estimar as propriedades mecânicas na zona de deformação elástica. As medições foram realizadas em uma máquina de ensaio mecânico INSTRON 3369, com uma célula de 50 kN e 1 mm/min de velocidade de aplicação de carga.

Os testes de compressão cíclica foram realizados em um instrumento *Dynamic Mechanical Analyzer* (DMA 2980-TA) equipado com dois estágios de compressão de superfície plana, com uma célula de carga de 1 kN. Para este ensaio a esponja foi cortada em 3 peças de 1 cm³ e foram realizados um total de 5 ciclos de compressão com 80% de compressão em cada amostra.

4.2.8 Testes de absorção de óleos e solventes

Para os testes de capacidade de absorção de combustíveis a esponja de NTC foi pesada em uma balança analítica (P_i) e na sequência, colocada em contato com 15 mL do combustível escolhido, em uma placa de Petri de 10 cm de diâmetro. Os combustíveis testados foram: óleo mineral (0,950 g/cm³), óleo diesel S500 (0,853 g/cm³), gasolina comum (27% de etanol e 73% de gasolina) (0,725 g/cm³) e álcool etílico analítico (0,789 g/cm³). Foram avaliadas também a absorção seletiva utilizando uma mistura contendo 16 mL de água e 6 mL óleo diesel (Figura 4.5b) e outra mistura contendo 10 mL de gasolina e 2 mL azul de metileno (20 ppm) (Figura

4.5c). Estes dois últimos ensaios tiveram por objetivo evidenciar o caráter hidrofóbico das esponjas.

As amostras foram mantidas em contato com os combustíveis durante 1; 5 e 10 minutos e também, 24 horas. Após cada intervalo de tempo, as amostras foram pesadas (P_{tempo}) e colocadas novamente no combustível. Após 24 horas, as esponjas foram queimadas (chama com cerca de 300 °C, medido com auxílio de termopar) para remover o combustível (Figura 4.5d). Após cada queima o ensaio foi repetido mais duas vezes para verificar a reprodutibilidade e avaliar a reutilização das esponjas.

A capacidade de absorção das esponjas de NTC para cada intervalo de tempo foi obtida com auxílio das equações:

$$P_{abs} = P_{tempo} - P_i \quad \text{Equação 4.5}$$

$$Capacidade\ de\ absorção\ (\%) = \frac{P_{abs}}{P_i} \times 100 \quad \text{Equação 4.6}$$

Onde:

P_{abs} é a quantidade de combustível absorvido após o período de tempo avaliado;

P_{tempo} é o peso da esponja após o tempo de absorção avaliado;

P_i é o peso inicial da esponja.

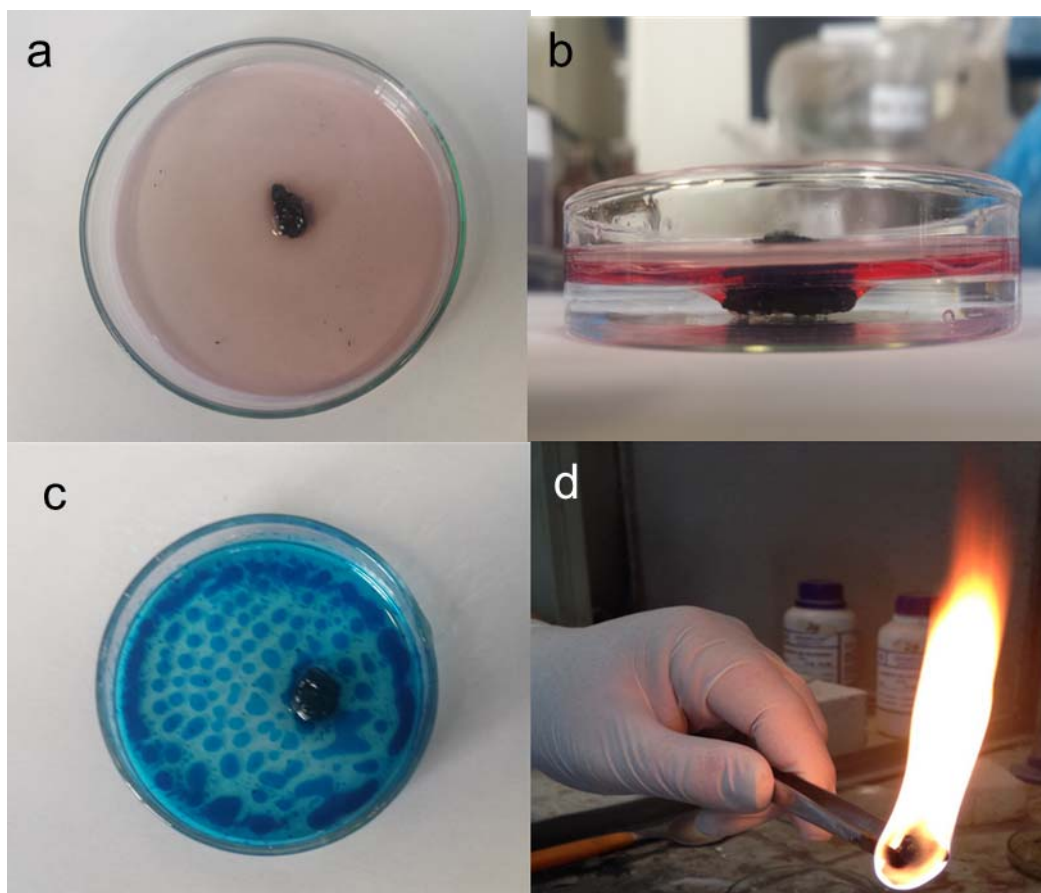


Figura 4.5. Esponja em contato com (a) óleo diesel; (b) óleo diesel e água; (c) gasolina e azul de metileno. (d) Queima da esponja.

5 RESULTADOS E DISCUSSÕES

5.1 Síntese do catalisador (MgFe_2O_4)

A metodologia SCS utilizada neste estudo possibilitou a produção de 5 g de MgFe_2O_4 em pó. Os difratogramas das amostras tratadas em diferentes temperaturas apresentaram os picos característicos da magnésio-ferrita (JCPDS 73-1960) conforme apresentado na Figura 5.1. Isto indica a pureza e homogeneidade das amostras produzidas por SCS. A medida que a temperatura de tratamento térmico foi aumentada, os picos máximos de difração se tornam mais intensos e nítidos, indicando que ocorre um aumento gradual na cristalinidade e no tamanho do cristalito da MgFe_2O_4 .

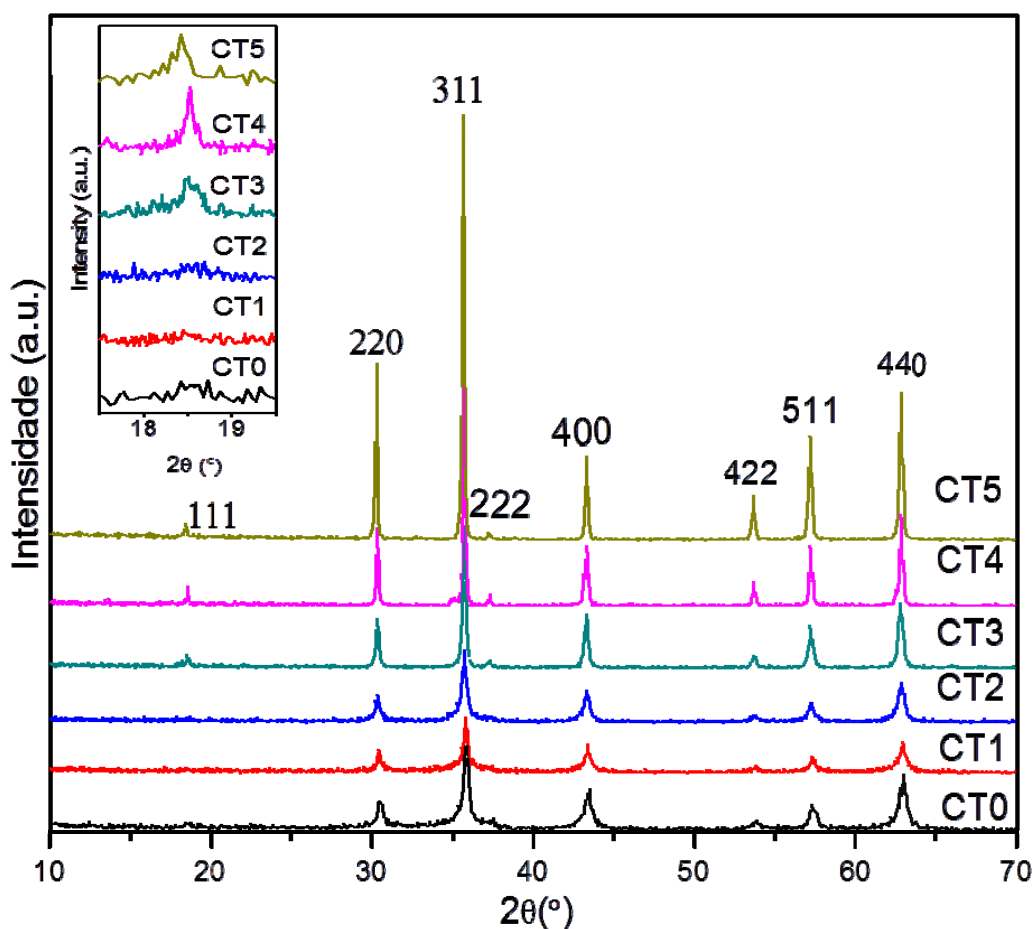


Figura 5.1. Difratogramas das amostras tratadas em diferentes temperaturas: CT0 (sem tratamento térmico); CT1 (tratada a 500 °C); CT2 (tratada a 700 °C), CT3 (tratada a 900 °C); CT4 (tratada a 1100 °C) e CT5 (tratada a 1200 °C).

Na Figura 5.1 é interessante observar a presença do pico relativo ao plano 111 da magnésio-ferrita (no quadro destacado nesta figura). Inicialmente, este pico aparece na amostra CT3 e está presente em todas as amostras tratadas acima de 900 °C. Segundo a literatura, o pico em questão está diretamente relacionado ao grau de desordem estrutural da rede cristalina (ANTÃO *et al.*, 2005). Já Bonnickson *et al.* (1954) descrevem que esta desordem ou distúrbio estrutural é possivelmente uma mudança de fase da MgFe_2O_4 de alfa (α) para gama (γ) e que ocorreria em temperaturas acima de 957 °C. Contudo, com relação a esta mudança de fase, não existem outros relatos na literatura até momento. O que se sabe a respeito deste fenômeno de desordem, é que à medida que a temperatura é aumentada no processo de tratamento térmico, ocorrerá maior grau de desordem, pois com o aumento da temperatura ocorrerá um aumento da energia disponível para que elementos presentes na estrutura cristalinas se difundam, e assim, o arranjo cristalino estrutural sofre um processo de ordem-desordem ou transições de espinélio normal para inverso (ANTÃO *et al.*, 2005; DERAZ *et al.*, 2013), observado na figura 31.

Os tamanhos dos cristalitos calculados a partir dos dados de difração de Raios X estão apresentados graficamente na Figura 5.2 em comparação aos valores de área superficial específica. Demonstra-se que, mesmo no caso da temperatura mais elevada de tratamento térmico, os cristalitos permaneceram em escala nanométrica. Cristalitos formados por partículas menores tendem a apresentar áreas superficiais elevadas. Contudo, conforme o tamanho de cristalito se reduz, a coesão do pó aumenta, isto é, as forças intermoleculares que causam aglomeração aumentam (HARTLEY *et al.*, 1985) e, desta maneira, as nanopartículas tendem a se aglomerar, formando partículas maiores com menores áreas superficiais. Esse fenômeno é evidenciado na análise dos dados da Figura 5.2, onde o aumento do tamanho de cristalito da amostra CT0 para CT4 está associado a um aumento da área superficial específica das partículas e, cristalitos menores estão associados a menores áreas superficiais específicas.

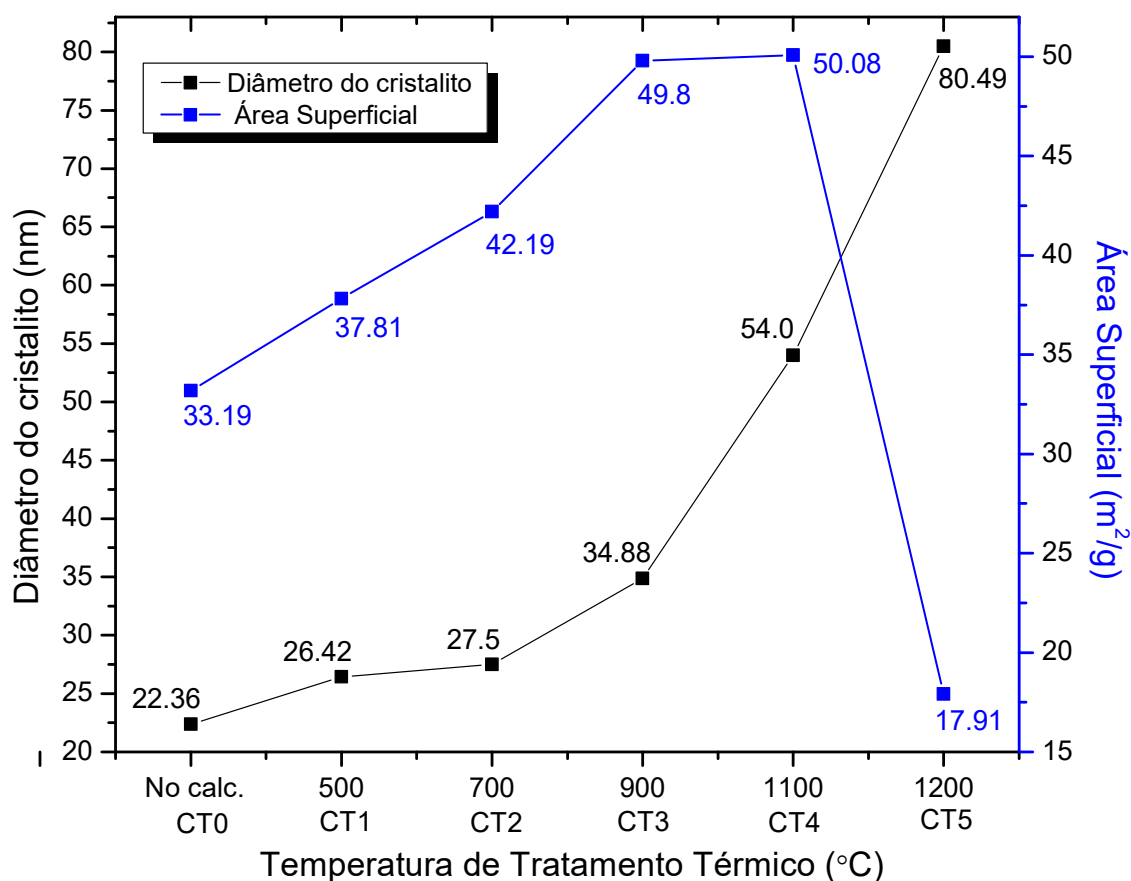


Figura 5.2. Tamanho de cristalito e área superficial em relação a variação de temperatura de tratamento térmico.

O aumento da área superficial específica e o aumento do tamanho de cristalito geralmente são fenômenos inversamente proporcionais, porém quando o comportamento é estudado na escala nanométrica, como neste caso, muitas vezes é possível observar o crescimento de ambos na mesma direção (HOTZE *et al.*, 2009). Este fenômeno pode ser explicado pela grande influência que as forças van der Waals exercem sobre partículas em escala nanométrica. Isto porque nanopartículas apresentam elevada energia ativação em sua superfície, e desta maneira, tendem a se aglomerar para que suas entropias (desordem estrutural) entrem em equilíbrio (HARTELY *et al.*, 1985; LEE *et al.*, 2005; HOTZE *et al.*, 2010). Não necessariamente diminuir o tamanho de um cristalito é a melhor solução para aumentar a área superficial disponível e, com isso, o rendimento de um catalisador, visto que em escala nanométrica, diversas forças como as de van der Waals se tornam variáveis a serem consideradas (HARTELY *et al.*, 1985; HOTZE *et al.*, 2010).

Por outro lado, quanto maior a partícula, menor a tendência de aglomeração, sendo que até certo ponto, o aumento do cristalito pode ser considerado conveniente para o aumento de área superficial disponível na aplicação do catalisador.

A Figura 5.3 apresenta um esquema representativo da relação entre a área de superficial específica da partícula, o tamanho de cristalito (particulado) e as forças de van der Waals. No caso de nanopartículas, quanto menor o valor do tamanho do cristalito, maior será o volume de partículas presentes, e por sua vez, maior será a influência da superfície da partícula com as demais, aumentando a aglomeração e diminuindo a área superficial total do particulado (HOTZE *et al.*, 2010).

À medida que o tamanho do cristalito aumenta, a energia de superfície torna-se menos representativa em comparação à influência do volume da partícula, ou seja, as partículas maiores tendem a apresentar menor interação superficial entre si, diminuindo a influência das forças van der Waals sobre o particulado, reduzindo o grau de aglomeração e aumentando a área superficial total (HOTZE *et al.*, 2010).

Por fim, quando o tamanho de cristalito começa a se tornar elevado, o particulado atinge volume e tamanho maiores diminuindo muito a interação superficial de suas partículas entre si e reduzindo drasticamente a área superficial disponível. Isso é evidenciado para a amostra CT5, a qual sofreu um grande aumento no tamanho de cristalito e um grande decréscimo em sua área superficial (Figura 5.2).

Assim, o tamanho ideal de uma partícula catalisadora será um valor intermediário ideal, o qual disponha o equilíbrio entre o menor tamanho de cristalito e volume de partícula possível, e a maior valor de área superficial disponível, ou seja, um menor grau de aglomeração em seus cristalitos.

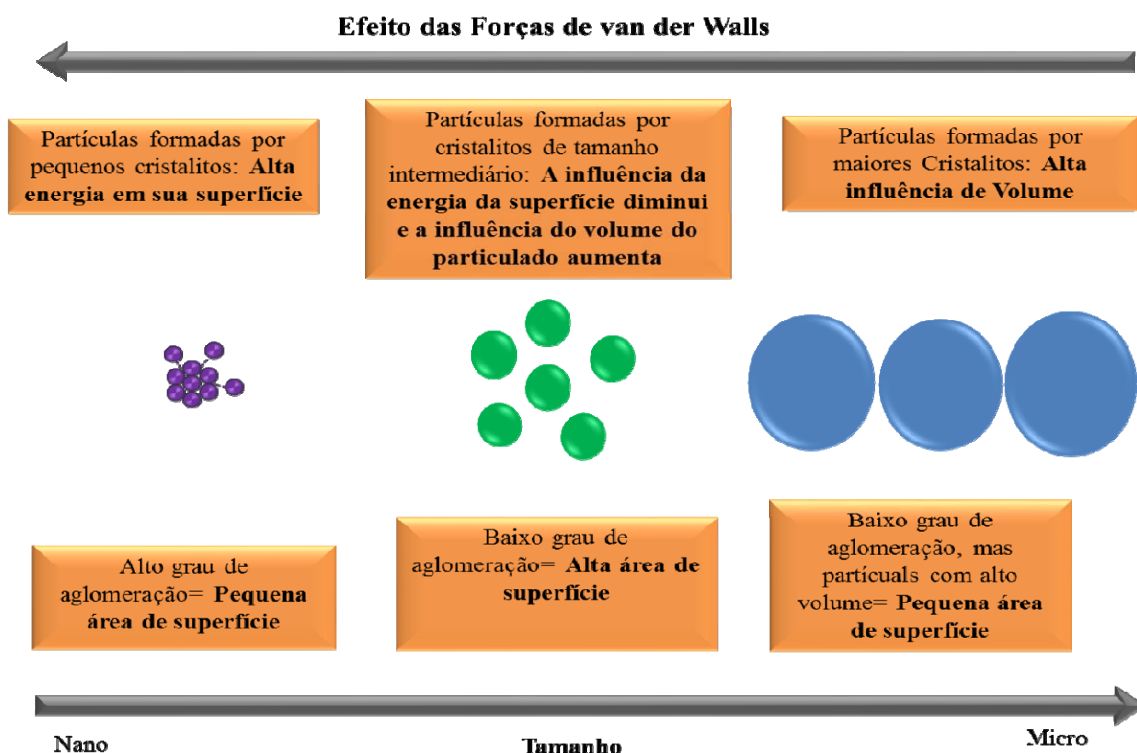


Figura 5.3. Relação entre as forças de van der Waals em relação ao tamanho da partícula e a área superficial.

As micrografias da Figura 5.4 demonstram, sequencialmente, a variação estrutural dos pós-catalisadores ao serem submetidos a diferentes temperaturas de tratamento térmico. As partículas das amostras CT0 até a CT3 apresentaram um alto índice de aglomeração; A amostra CT4 (Figura 5.4 d) apresentou claramente uma modificação estrutural em suas partículas. Esta amostra possui um arranjo estrutural poroso, constituído por partículas esféricas coalescidas. Estruturas similares foram denominadas recentemente de nanoesferas de MgFe_2O_4 (REDDY *et al.*, 2016). Esta mudança estrutural é mais bem evidenciada em imagens de microscopia de transmissão da Figura 5.5. Outro aspecto deve ser ressaltado com relação à amostra CT4, é que esta demonstrou um aumento significativo em seu tamanho de cristalito porém um pequeno aumento de área superficial específica.

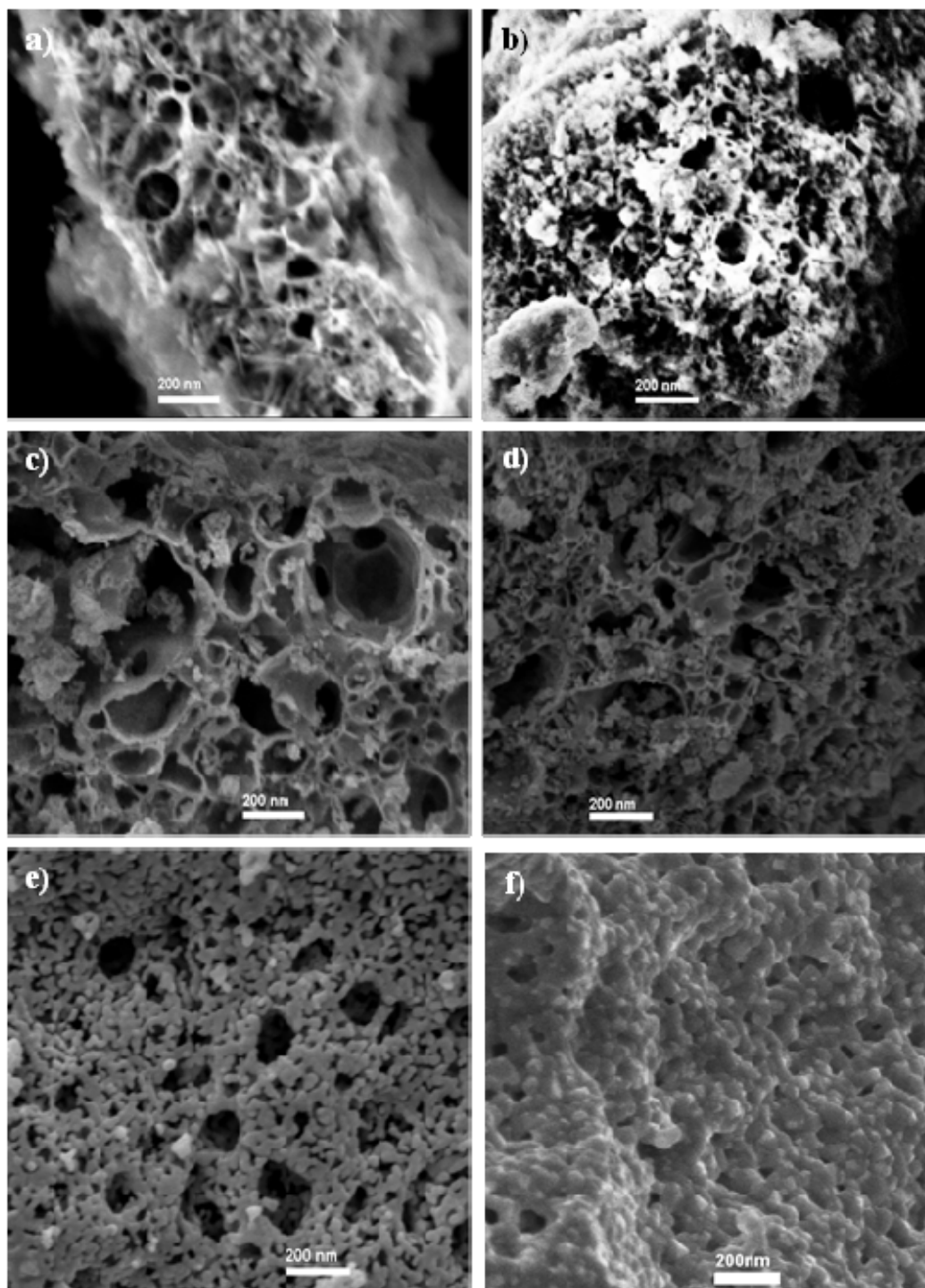


Figura 5.4. Micrografias eletrônicas da superfície dos catalisadores: a) CT0, b) CT1, c) CT2, d) CT3, e) CT4 e f) CT5.

A amostra CT5 apresentou um grande aumento no tamanho de cristalito e uma queda brusca em sua área superficial específica em especial quando comparada com a amostra a CT4. Esta brusca queda pode ser justificada pelo

aumento da difusão das partículas em altas temperaturas, acima de 957 °C, a energia de difusão é extremamente alta (TORII *et al.*, 1985; XAVIER *et al.*, 2007). Com o aumento do movimento iônico, os íons irão tender a migrar para estados de energia livre inferiores no arranjo cristalino, e desta maneira reduzindo a energia superficial livre. Este fenômeno leva as nanopartículas a se transformem em nanoesferas (NAVARRO *et al.*, 2002; REDDY *et al.*, 2014). Esta alteração é claramente observada na micrografia de transmissão mostrada na Figura 5.5 a e b.

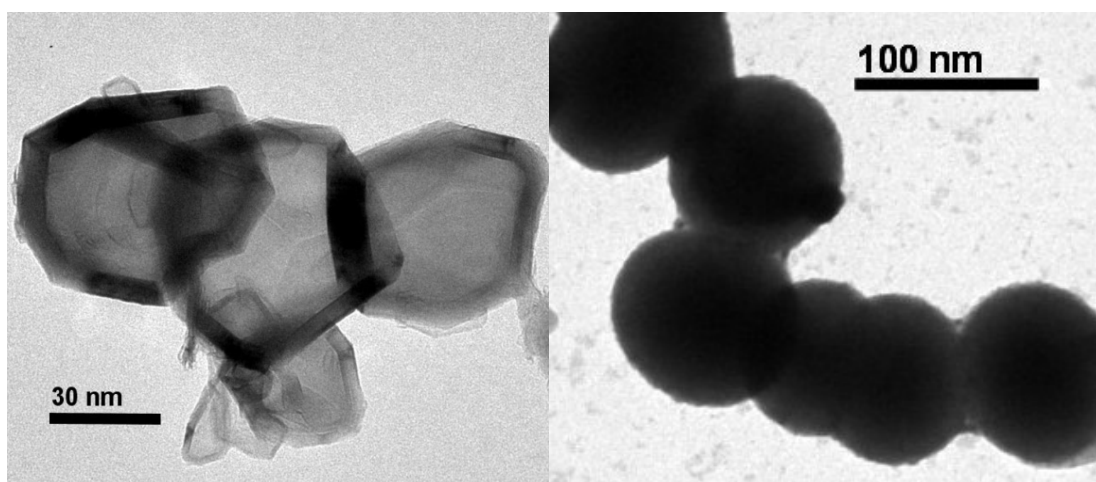


Figura 5.5. Micrografia eletrônica de transmissão: a) nanopartículas CT3 e b) nanoesferas CT4.

As nanoesferas da amostra CT4 apresentaram maior tamanho de cristalito e de partícula quando comparadas com as nanopartículas da amostra CT3, corroborando os resultados observados pela análise de DRX. Contudo, a amostra CT4 apresentou a maior área superficial quando comparadas às demais, e por este motivo, foi considerada a amostra mais promissora para ser empregada como partícula catalisadora para produção de nanomateriais. A amostra CT5 é também formada por nanoesferas, porém a 1200 °C a difusão é suficiente para promover a coalescência das partículas e a formação de grandes estruturas sinterizadas, o que diminuiu a área superficial disponível (Figura 5.4f).

A análise térmica da amostra como obtida após a síntese (Figuras 5.6 a e b) mostra uma perda de massa gradual até 1300 °C. Em torno de 100 °C as perdas de massa são devido à desidratação. Existem picos endotérmicos e exotérmicos

relacionados às mudanças estruturais reversíveis e irreversíveis magnéticas, como o ponto de Curie entre 200 e 800°C (região 2) (ANTÃO *et al.*, 2005). O pequeno pico endotérmico em torno de 450 °C pode estar relacionado à decomposição de um mínimo de resíduos orgânicos (AONO *et al.*, 2008).

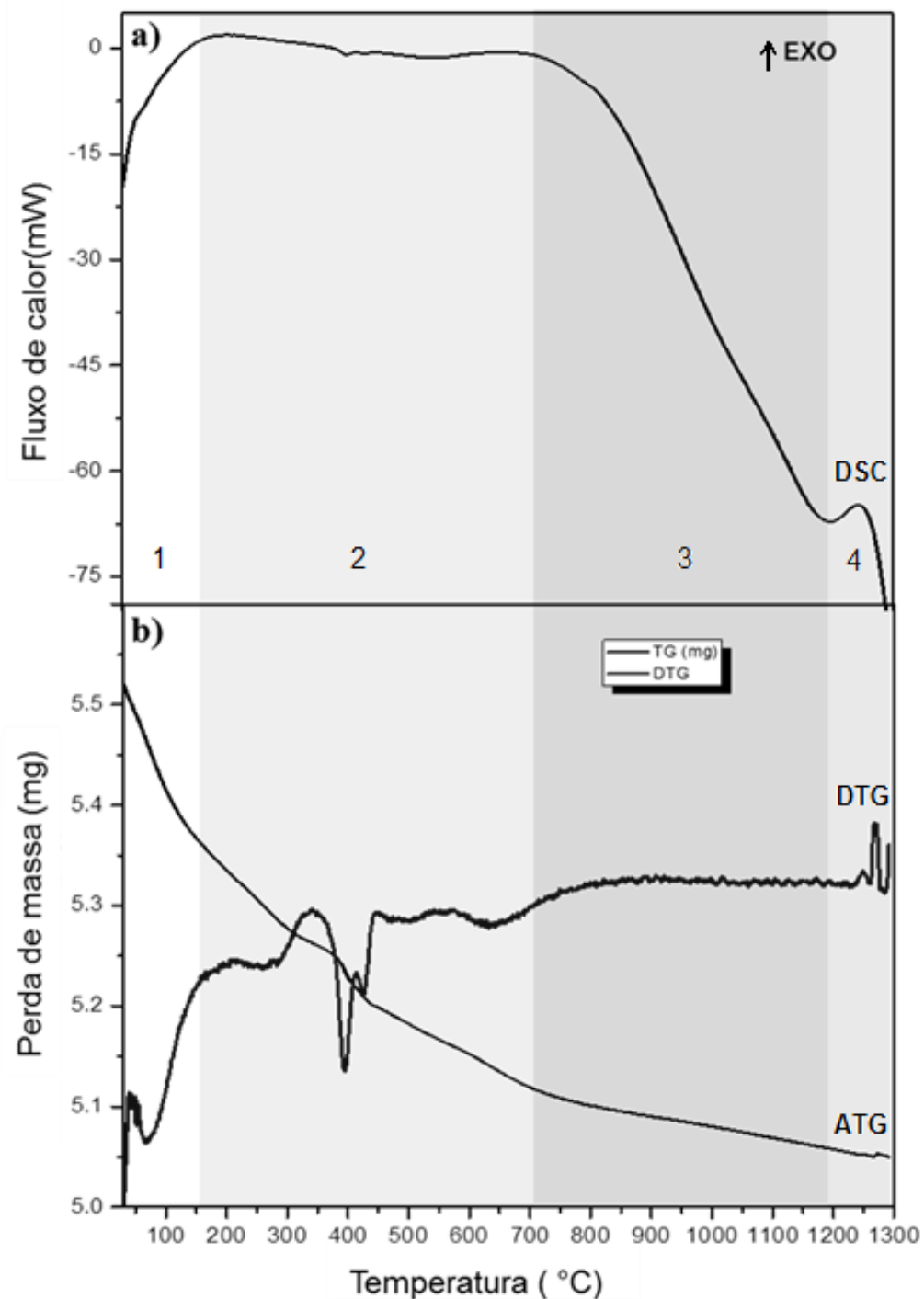


Figura 5.6. Análise térmica da magnésio-ferrita sintetizada sem tratamento térmico prévio.

Na região 3 observa-se um fluxo de calor endotérmico entre 800 e 1200 °C, possivelmente relacionado ao aumento da mobilidade iônica na estrutura do espinélio (XAVIER *et al.*, 2007). Acima de 1050 °C a literatura indica o início do processo de sinterização de magnésio-ferrita devido à coalescência das partículas, atingindo um valor máximo em torno de 1250 °C (TORII *et al.*, 1985). Acima desta temperatura (região 4) o pico exotérmico pode estar relacionado à decomposição inicial da MgFe_2O_4 nas fases $\alpha\text{-Fe}_2\text{O}_3$ e MgO (KUBOTA *et al.*, 2008).

5.2 Síntese da esponja de NTC

Para síntese e obtenção de NTC e/ou esponjas NTC por CVD, uma série de parâmetros afetaram diretamente a estrutura, a morfologia, a quantidade e a qualidade dos materiais sintetizados (parâmetros como tempo de síntese, tipo de catalisador (estrutura, tamanho de cristalito, tempo de calcinação, morfologia), quantidade de catalisador, fluxos dos gases percussores (hexano ou etileno) e de ativação (H_2), e a temperatura em que síntese realizada, no caso do CVD a de patamar. Contudo na literatura não existem estudos específicos com relação à quais parâmetros são cruciais para obtenção de esponjas de NTC.

O parâmetro abordado inicialmente nesta tese foi o tempo de duração da síntese, cujos resultados podem observados nos espectros Raman da Figura 5.7 e na produtividade pela Tabela 5.1. Os demais parâmetros foram variados conforme as tabelas descritas na secção 4.1.2, contudo é interessante salientar que a temperatura de síntese escolhida como partida foi a de 850 °C, escolhida por ser a melhor temperatura para produção de NTCPM (MANIKANDANA *et al.*, 2012, YEN *et al.*, 2008 e JORIO, 2008) e produção de esponjas de NTC (Gui *et al.*, 2010).

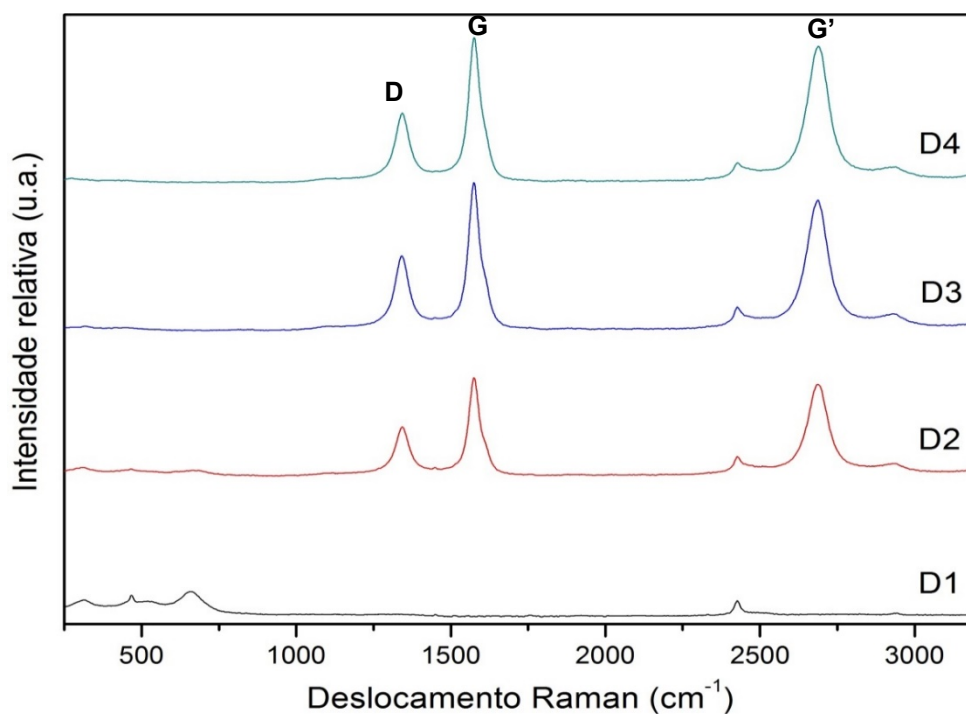


Figura 5.7. Espectros Raman dos NTC produzidos em diferentes tempos de síntese.

Tabela 5.1. Produtividade e relação I_D/I_G para diferentes tempos de síntese.

Amostra	Tempo (min)	Massa do catalisador (g)	Massa dos NTC (g)	I_D/I_G
D1	20	0,015	0,025	-
D2	30	0,015	0,036	0,5008
D3	40	0,015	0,057	0,5006
D4	50	0,015	0,058	0,5768

A Figura 5.7 apresenta os espectros de Raman das amostras D1, D2, D3 e D4. É possível observar que a amostra D1 não apresentou a formação de NTC, porque esta não possui as bandas D e G a 1342 e 1572 cm^{-1} , respectivamente, características de NTCPM (DILEO *et al.*, 2007; SAITO *et al.*, 2003). Já as amostras D2, D3 e D4 evidenciam a presença destas bandas características indicando a obtenção de NTCPM.

A Tabela 5.1 demonstra que o tempo de duração de síntese possui forte correlação com quantidade de material produzido, e que não necessariamente o maior tempo de síntese produz os melhores e/ou um volume maior de NTC. Isto é explicado pelo tempo ação catalítica (vida útil) do catalisador durante síntese por CVD. Segundo RAJI *et al.*, 2011, após este tempo apenas carbono amorfo será formado. O tempo de ação catalítica da magnésio-ferrita utilizada como catalisador é de aproximadamente 40 minutos, observado nas amostras D3 e D4 que apresentaram um rendimento de produção praticamente idêntico.

A qualidade dos NTCPM produzidos foi medida com auxílio da razão (I_D/I_G). Esta relação permite determinar o grau de grafitação dos NTC presentes na amostra, ou seja, é possível determinara a quantidade e qualidade do NTCPM que constituem estas amostras. Quanto mais baixa for esta razão, maior será o grau de grafitação e maior a quantidade dos NTC presentes (DILEO *et al.*, 2007). Além desta razão, avalia-se também a intensidade da banda G' (2738 cm^{-1}) que permite especificar o grau de pureza para NTCPM (SAITO *et al.*, 2003). Quanto maior for a intensidade da banda G' em comparação com as bandas D e G, maior será a pureza NTCPM, ou seja, menor presença de carbono amorfo e defeitos.

A relação I_D/I_G calculada para as amostras D3, D4 foram de 0,5006 e 0,5768, respectivamente, indicando que estas amostras produziram uma quantidade elevada de NTCPM. O aumento da razão I_D/I_G apresentado na amostra D4 evidencia o começo de formação de carbono amorfo no material.

Assim, com auxílio dos dados de produtividade e da razão I_D/I_G , definiu-se que melhor tempo de síntese para produção de NTC por CVD com o catalisador nanoestruturado magnésio-ferrita em pó foi de 40 min (amostra D3).

O próximo parâmetro abordado foi o fluxo do gás hidrogênio. Os resultados obtidos para este estudo podem ser observados na Tabela 5.2 e na Figura 5.8.

Tabela 5.2. Produtividade e relação I_D/I_G para diferentes fluxos de H_2 .

Amostra	Fluxo de H_2 (cm^3/min)	Massa do catalisador (g)	Massa dos NTC (g)	I_D/I_G
H1	50	0,015	0,057	0,5006
H2	100	0,015	0,1630	0,4716
H3	150	0,015	0,069	0,3730

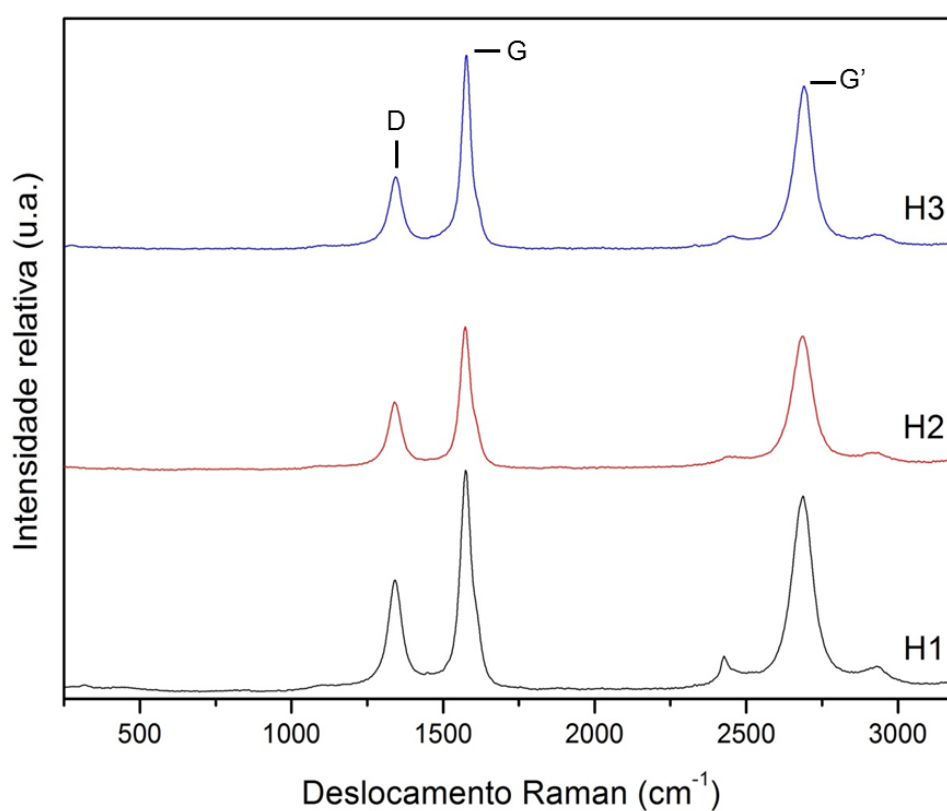


Figura 5.8. Espectros Raman dos NTC produzidos com diferentes fluxos de hidrogênio.

A Figura 5.8 mostra os espectros Raman das amostras H1, H2 e H3. É possível constatar que houve a produção de NTCPM para todas as condições analisadas; foram evidenciadas as bandas características de NTC.

Com relação às razões I_D/I_G apresentadas na Tabela 5.2, constatou-se que todas as amostras demonstraram um aumento em seu grau de grafitação, quando comparado às amostras sintetizadas anteriormente, este podendo ser

correlacionado com o aumento do volume do fluxo de hidrogênio. Este resultado pode ser explicado porque o hidrogênio trabalha como gás ativador na síntese de NTC por CVD, e sua função é reduzir os metais do catalisador, e desta maneira, intensificar a atividade catalítica do catalisador e a deposição dos gases percussores de carbono (ZHU *et al.*, 2012).

A amostra H1 apresentou uma produção em massa bem reduzida quando comparada às outras duas, este resultado indica que este fluxo baixo não foi suficiente para ativar de maneira eficiente a magnésio-ferrita até a sua capacidade catalítica ideal. A amostra H3 apresenta uma razão I_D/I_G inferior às demais, este aspecto indica uma melhor qualidade dos NTC que a constituem, isto quer dizer que os NTCPM formados nesta condição apresentam menos imperfeições estruturais. Isto é explicado pela alta quantidade de hidrogênio presente, pois sabe-se que sua presença é um parâmetro importante quando se busca formação de NTC alinhados e com poucas imperfeições (LEPRO *et al.*, 2010; CABERO *et al.*, 2004). Porém, a amostra H3 apresentou uma menor produção em massa em relação as demais, este fato pode ser explicado pelo elevado fluxo gás que resultou em uma alta ativação do catalisado, devido a isto ocorreria uma redução do seu tempo de ação catalítica na síntese, pois catalisador tende a se saturar mais rapidamente de hidrocarbonetos devido a esta elevada atividade catalítica (RAJI *et al.*, 2011).

O fluxo utilizado na síntese da amostra H3 não foi escolhido como ideal, porque quando se busca a síntese de esponjas de NTC não se procura NTC alinhados e poucas imperfeições, e sim defeitos e NTC desalinhados. Por este motivo a amostra H2 foi definida como aquela cujo fluxo é o mais adequado, e também porque esta amostra apresentou uma razão I_D/I_G adequada e uma produção em massa elevada quando compara às demais.

Com estes dois parâmetros definidos, o tempo e o fluxo de hidrogênio, avaliou-se também a influência do fluxo do gás percussor de carbono, o hexano. Os resultados de qualidade, produtividade e relação I_D/I_G estão apresentados na Tabela 5.3 e na Figura 5.9.

Tabela 5.3. Produtividade e relação I_D/I_G para diferentes fluxos de hexano.

Amostra	Fluxo de Hexano (cm ³ /min)	Massa do catalisador (g)	Massa dos NTC (g)	I_D/I_G
HEX1	100	0,015	0,150	0,3959
HEX2	150	0,015	0,244	0,4197
HEX3	200	0,015	0,252	0,4541

Inicialmente é possível observar que o fluxo hexano está relacionado com volume de material produzido. Contudo a amostra HEX3 não apresentou uma variação tão significativa de material produzido quando comparada à amostra HEX2. Este fenômeno ocorre provavelmente devido ao tempo de vida útil (atividade catalítica) do catalisador empregado na síntese por CVD. No caso comparativo entre a condição HEX2 e HEX3, a diferença mássica produzida pode ser constituída de carbono amorfo, uma vez que a razão I_D/I_G para a HEX3 é maior.

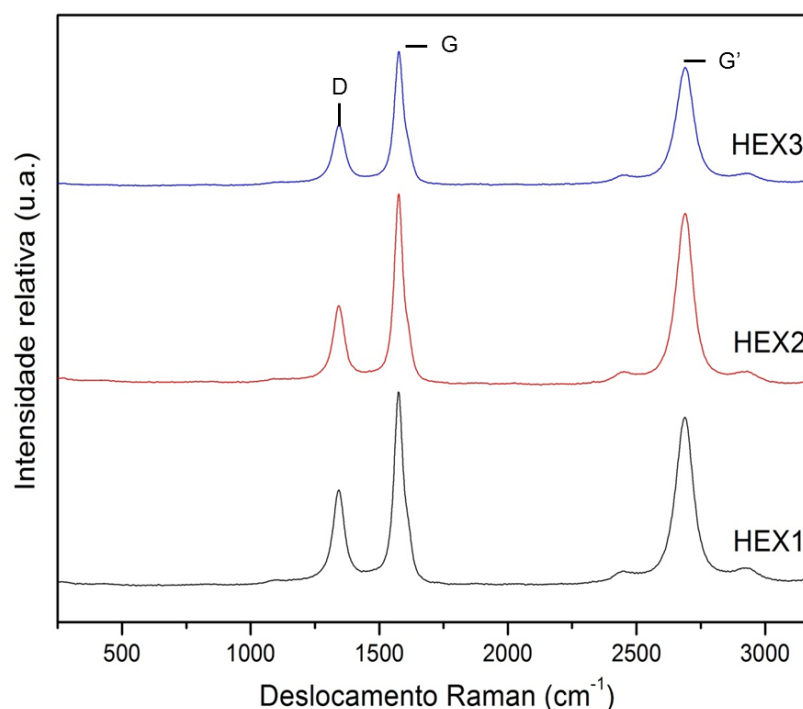


Figura 5.9. Espectros Raman dos NTC produzidos com diferentes fluxos de hexano.

A amostra HEX1 apresentou uma produção menor quando comparada as outras duas amostras, isto porque provavelmente o catalisador não atingiu sua atividade catalítica máxima. Com relação aos valores das razões I_D/I_G é possível observar que, amostra HEX1 apresentou a razão mais baixa, contudo não ocorreu um grande volume de produção.

Estes resultados demonstram que fluxos elevados de precursor de carbono nem sempre são os mais indicados para a obtenção de NTC, dependendo do tipo catalisador empregado na síntese por CVD (LONESCU *et al.*, 2011, MOODLEY *et al.*, 2012).

Na condição de síntese da amostra HEX2 houve, pela primeira vez, a produção de esponjas NTC deste estudo. Com auxílio deste primeiro resultado positivo, definiu-se que fluxos dos gases escolhidos nos ensaios anteriores estavam adequados no que diz respeito à síntese de esponjas de NTC. Contudo ainda não era possível afirmar que a temperatura de síntese empregada até momento (850 °C) era a mais indicada para a produção de esponjas de NTC. Por este motivo, foram realizadas sínteses nestas condições de fluxo de gases, porém em diferentes temperaturas, visando encontrar a temperatura mais adequada para obtenção esponjas de NTC.

As temperaturas de síntese aplicadas nesta tese foram definidas a partir de dados da literatura. Em geral, a atividade catalítica do catalisador tende a se tornar baixa em temperaturas inferiores a 700 °C. O indicado para produção de NTC por CVD são temperaturas maiores que 700 e inferiores a 900 °C. Nestas temperaturas o grau de grafitação do carbono é maior, e por consequência, há produção de NTC de qualidade elevada, baixo índice carbono amorfo e nenhuma presença de outras estruturas carbonáceas (LONESCU *et al.*, 2011).

A Tabela 5.4 apresenta razão I_D/I_G para as diferentes temperaturas de sínteses estudadas. Foi possível constatar que a grafitação apresentada foi adequada para todas as temperaturas escolhidas. Conforme a temperatura foi aumentando a capacidade catalítica da magnésio-ferrita sofreu um aumento devido aos estímulos termodinâmicos. Este fenômeno acarreta a produção de NTC com configurações estruturais melhores e menor número de defeitos (MANIKADANA, 2012).

Tabela 5.4. Produtividade e relação I_D/I_G para diferentes temperaturas de síntese.

Temperatura (°C)	Massa do catalisador (g)	Massa dos NTC (g)	I_D/I_G
700	0,050	0,108	0,6888
800	0,050	0,150	0,5096
830	0,050	0,120	0,6078
850	0,050	0,203	0,5003
880	0,050	0,103	0,3632
900	0,050	0,088	0,3507

Na Figura 5.10 estão apresentados os espectros Raman das amostras obtidas em diferentes temperaturas de síntese. Houve a produção de NTC para todas as temperaturas, contudo a única temperatura que apresentou a produção de esponjas de NTC foi a de 850 °C. Este resultado foi constatado visualmente e esta esponja pode ser observada na Figura 5.14a.

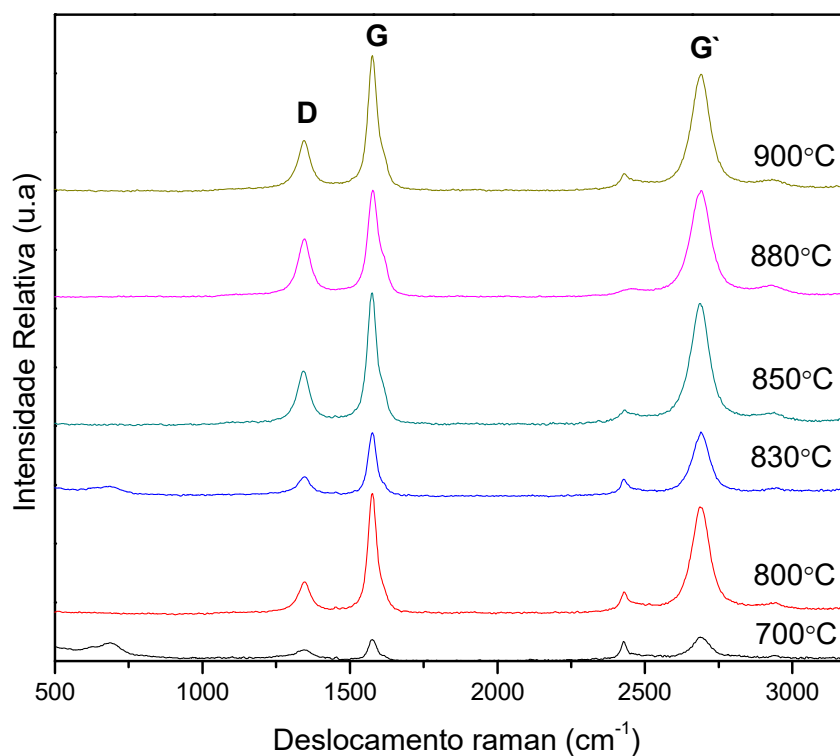


Figura 5.10. Espectros Raman dos NTC produzidos em diferentes temperaturas de síntese.

A Tabela 5.5 apresenta a produtividade e a razão I_D/I_G considerando quantidades diferentes de catalisador e as condições de síntese estabelecidas pelos resultados prévios.

Tabela 5.5. Produtividade e relação I_D/I_G para quantidades diferentes de catalisador.

	Massa do catalisador (g)	Massa dos NTC (g)	ΔM (g)	I_D/I_G
QC1	0,015	0,098	0,083	0,4839
QC2	0,030	0,102	0,072	0,4305
QC3	0,050	0,203	0,153	0,3461
QC4	0,100	0,328	0,228	0,2655
QC5	0,150	0,458	0,308	0,4147

A Figura 5.11 apresenta os espectros Raman das amostras obtidas quando se variou a quantidade de catalisador empregado na síntese de esponjas de NTC.

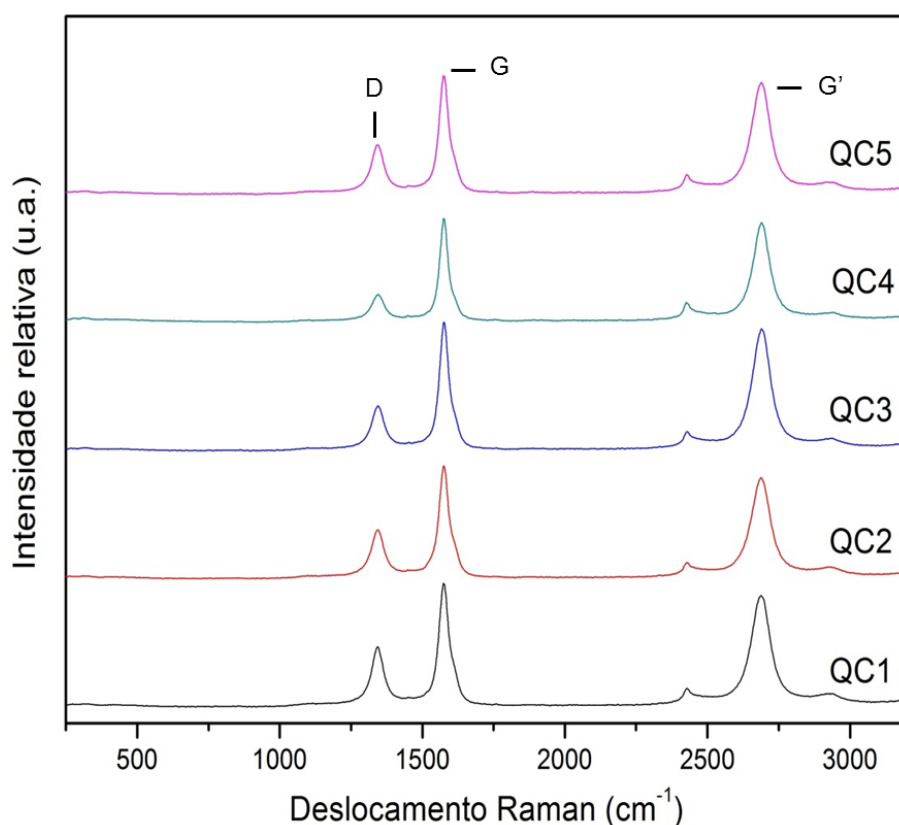


Figura 5.11. Espectros Raman dos NTC produzidos para quantidades diferentes de catalisador.

A quantidade definida na amostra QC4 é aparentemente a ideal para obtenção de esponjas de NTC utilizando como catalisador a magnésio-ferrita de acordo com os dados da Tabela 5.5. Sua razão I_D/I_G foi a menor entre as amostras obtidas, indicando possivelmente uma maior pureza dos NTC. O volume e a quantidade de esponja formada foi maior quando comparada as esponjas obtidas com QC1, QC2, QC3.

A amostra QC5 apresentou resultados parecidos com a amostra QC1 em relação ao tamanho das esponjas de NTC obtidas, indicando que aumentar simplesmente a quantidade do catalisador não resultará em melhores resultados. Isto é explicado porque as partículas metálicas presentes no catalisador se estiverem em alta quantidade, muitas vezes tendem a inibir a formação dos NTC durante os processos de obtenção destes materiais (MOODLEY *et al.*, 2012; BIRO *et al.*, 2003). Porque os íons metálicos tendem estar presentes em maior quantidade no interior do arranjo estrutural do compósito catalisador empregado na síntese.

A quantidade de catalisador é um dos parâmetros importantes para síntese de NTC e/ou esponjas de NTC contudo a área superficial e estrutura cristalina do catalisador também possui uma grande relevância no processo de síntese. Para avaliar a influência destes parâmetros foram realizadas sínteses com catalisador tratado termicamente a diferentes temperaturas, que apresentaram valores distintos de área superficial de tamanho de cristalito (Figura 5.2).

Pelos dados da Tabela 5.6 e da Figura 5.11 pode-se constatar que houve a obtenção de NTC em todas as sínteses realizadas por CVD utilizando os catalisadores tratados termicamente a diferentes temperaturas. A amostra CT0 (sem tratamento térmico) apresentou uma razão I_D/I_G superior a das demais amostras produzidas. Sabe-se que catalisadores em pó com alto índice de aglomeração (quase amorfo) e baixa área superficial tendem a produzir uma quantidade elevada de carbono amorfo e baixa produção de NTC (TRAN *et al.*, 2012; SOMANATHAN e PANDURAGAN, 2008; IQBAL *et al.*, 2016). Contudo, a razão I_D/I_G apresentada para esta amostra é considerada elevada, demonstrando que a rota de síntese do catalisador apresentada neste estudo, produziu um catalisador de alta qualidade para síntese de NTC, até quando não foi submetida a um processo de tratamento térmico.

Com o aumento da temperatura de tratamento térmico, aumentou também a área superficial específica e a cristalinidade do catalisador, isto influenciou diretamente a produção de NTC, levando a uma redução gradual do valor da razão I_D/I_G de todas as amostras tratadas termicamente.

Tabela 5.6. Relação I_D/I_G das amostras obtidas utilizando-se catalisadores com diferentes temperaturas de tratamento térmico.

	I_D/I_G
CT0	0,4591
CT1	0,4303
CT2	0,4107
CT3	0,3557
CT4	0,2867
CT5	0,3277

A estrutura cristalina bem definida é imprescindível para produção de NTC de qualidade (SOMANATHAN e PANDURAGAN, 2008). Outro aspecto influenciado pela estrutura cristalina dos catalisadores é o tamanho médio dos NTC obtidos. É possível afirmar que áreas superficiais baixas podem inibir a produção de NTC e áreas superficiais muito elevadas, podem atrapalhar a atividade catalítica (SOMANATHAN e PANDURAGAN, 2008).

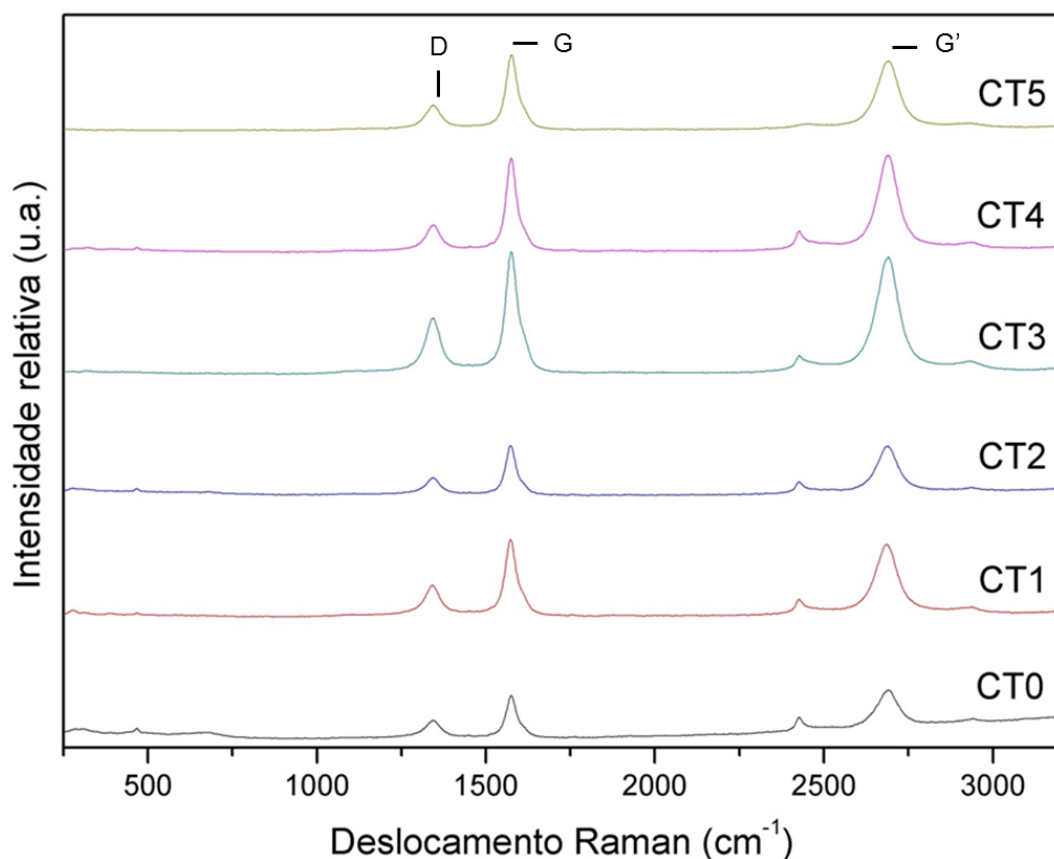


Figura 5.12. Espectros Raman dos NTC produzidos utilizando-se catalisadores com diferentes temperaturas de tratamento térmico.

Além da área superficial, outro parâmetro importante em catalisadores em pó a base de espinélio é o grau de inversão do espinélio. Conforme apresentado na análise DRX (Figura 5.1), o aumento da temperatura de tratamento térmico leva a graus mais elevados de transições de ordem estrutural, causando inversões no espinélio. As amostras CT3 e CT4 apresentaram uma pequena diferença entre as áreas superficiais (Figura 5.2) no entanto, os NTC produzidos utilizando estes catalisadores tiveram uma diferença significativa entre os graus de grafitação (Tabela 5.6). Isto pode ser explicado pela inversão de espinélio que ocorre para amostras tratadas a temperaturas acima de 957 °C (BONNICKON *et al.*, 1954). Na estrutura da magnésio-ferrita, o magnésio tem um caráter covalente e o oxigênio ocupa posições de baixa mobilidade. Isso leva a alta mobilidade dos íons Fe^{3+} (ANTÃO *et al.*, 2007). Com o aumento da temperatura, esses íons possuem energia suficiente para se movimentarem na estrutura trocando ou ocupando novas posições na rede cristalina.

Com o aumento da temperatura de tratamento térmico a rede cristalina da MgFe_2O_4 gradualmente desloca um número de íons Fe^{3+} para sítios tetraédricos. Estes sítios estão localizados em regiões mais próximas da superfície do cristalito do que os sítios octaédricos (GATESHI *et al.*, 2005). Logo, a inversão do espinélio permite que um número elevado de íons Fe^{3+} fiquem localizados na superfície do cristalito e conseqüentemente, uma maior quantidade de Fe^{3+} está disponível na superfície das partículas, e assim, aumentando a produção de NTC.

Na amostra CT5, apesar das posições favoráveis dos íons Fe^{3+} para atividade catalítica, a produção de NTC foi reduzida. Este resultado evidenciou a forte influência da área superficial na produção de NTC.

Por fim, para a amostra CT4, foi a única condição de síntese que promoveu a produção de esponjas de NTC. Concluiu-se que para o processo de síntese de esponjas NTC com magnésio-ferrita (em pó) nanoestruturada, a melhor temperatura de tratamento térmico é de 1100 °C. Nesta condição há um melhor equilíbrio entre ao tamanho de cristalito, estrutura cristalina, área superficial (Figura 5.2) e íons metálicos disponíveis para a reação.

Após a realização destes ensaios, foi possível definir os parâmetros ideais para síntese de esponjas de NTC partindo-se de um catalisador nanoestruturado em pó, particularmente a magnésio-ferrita. Estes dados estão apresentados na Tabela 5.7.

Tabela 5.7. Parâmetros ideais de síntese para obtenção de esponjas de NTC com catalisador magnésio-ferrita nanoestruturado em pó.

Quantidade de catalisador (g)	Fluxo de H_2 (cm^3/min)	Tempo (min)	Temperatura (°C)	Fluxo de Hexano (cm^3/min)	Fluxo de Argônio (cm^3/min)
0,100	100	40	850	150	300

Com os parâmetros de síntese definidos, decidiu-se validá-los realizando 3 sínteses por CVD em outro forno (no laboratório de NTC da UNIFRA, Santa Maria, RS) alterando o precursor de carbono. Foi possível obter esponjas de NTC em todas

as sínteses realizadas neste caso. O espectro Raman destas esponjas de NTC pode ser observado na Figura 5.13. Salienta-se que mesmo com a troca de gás precursor de carbono de hexano para o etileno, os resultados obtidos da razão I_D/I_G (0,29260) foram muito semelhantes aos dos testes originais. Desta maneira, validou-se os parâmetros de síntese de esponjas de NTC pelo método CVD utilizando como catalisador um pó nanoestruturado de magnésio-ferrita.

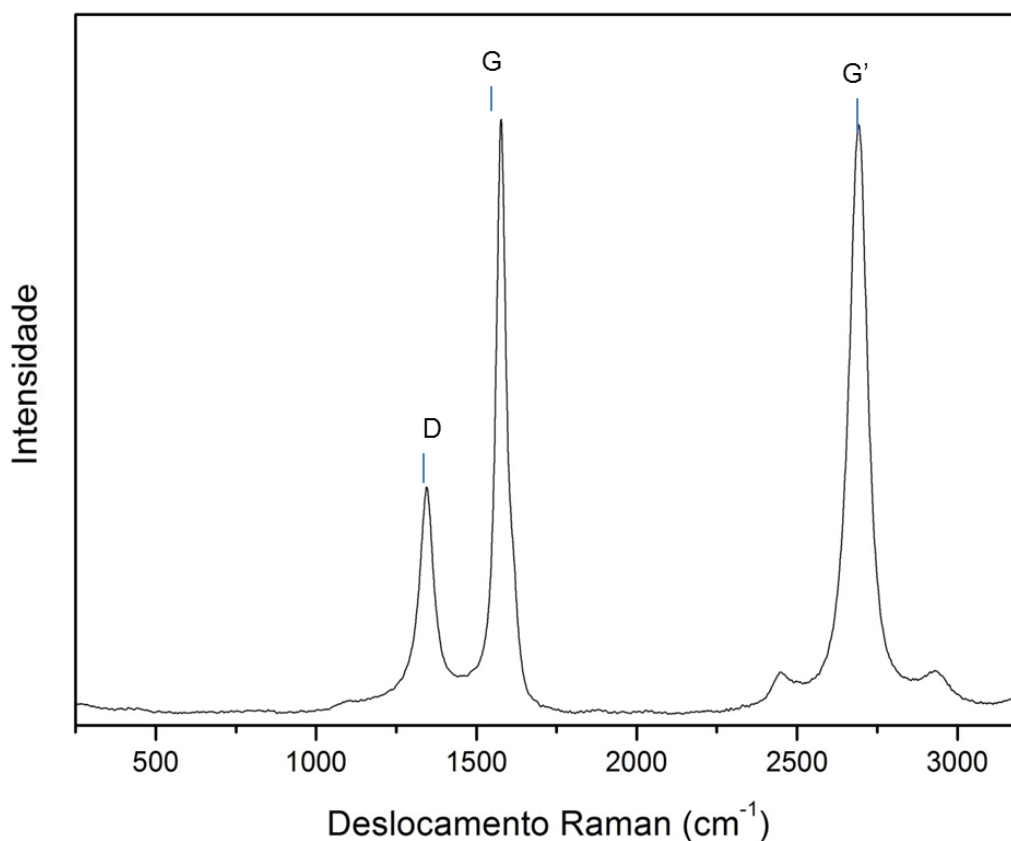


Figura 5.13. Espectros Raman dos NTC produzidos utilizando os parâmetros determinados em outro reator.

5.2.1 Caracterização química e morfológica das esponjas de NTC

A Figura 5.14 apresenta uma fotografia das esponjas de NTC obtidas no decorrer desta tese, estas obtidas com diferentes quantidades de catalisador, conforme o apresentado na Tabela 5.5 da secção 5.2. Nesta imagem é possível observar o aumento de volume (tamanho) das esponjas NTC, conforme a quantidade de catalisador foi aumentada. Porém nem sempre simplesmente aumentar quantidade do catalisador não resultará em melhores resultados, como já foi supracitado na secção 5.2 e também é possível de se observar na Figura 5.14e.

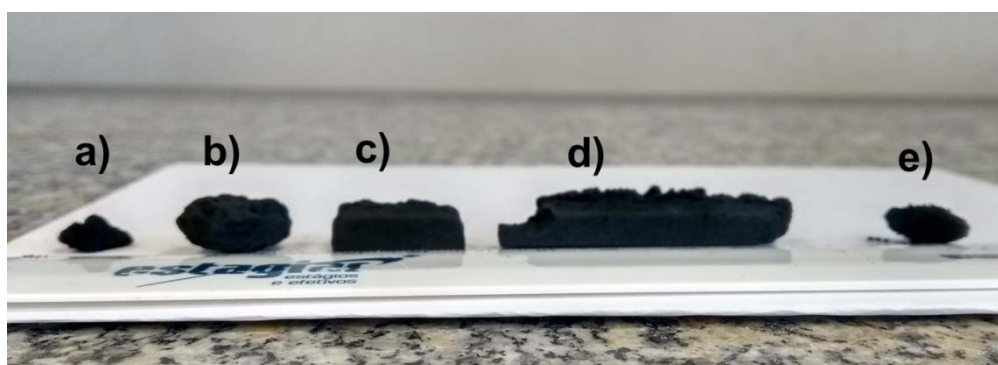


Figura 5.14. (a) Imagem fotográfica da esponja de NTC produzida com padrão com 0,015 g de catalisador; (b) 0,030 g; (c) 0,050; (d) 0,100 g; (e) 0,150 g.

A Figura 5.15a apresenta uma fotografia de uma das esponjas de NTC obtidas, com 14 cm de comprimento, 9 mm de largura e 8,5 mm de altura. As dimensões da esponja estão diretamente relacionadas com o tamanho e forma do suporte usado (da barquinha de alumina). Quando se busca aplicações industriais, o controle da forma estrutural e do tamanho dos materiais obtidos é imprescindível. Neste contexto a rota de síntese proposta demonstrou-se promissora para tais aplicações, porque permite um controle específico da forma e do tamanho das esponjas NTC produzidas. O desenho esquemático da Figura 5.15b mostra como supõe-se que as esponjas de NTC são formadas estruturalmente. Estas são basicamente constituídas por emaranhados densos de NTC que apresentam inúmeros defeitos estruturais como junções e/ou bifurcações tipo Y.

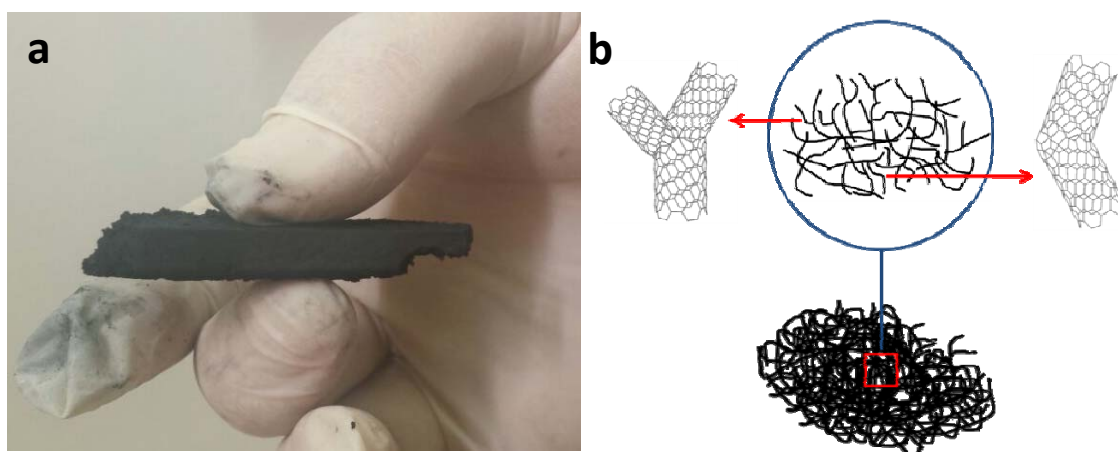


Figura 5.15. (a) Imagem fotográfica da esponja de NTC produzida; (b) Desenho esquemático da estrutura da esponja de NTC.

As imagens obtidas por MEV da Figura 5.16 evidenciam a densidade e a homogeneidade dos emaranhados de NTC que constituem as esponjas produzidas com o pó catalisador de magnésio-ferrita nanoestruturado.

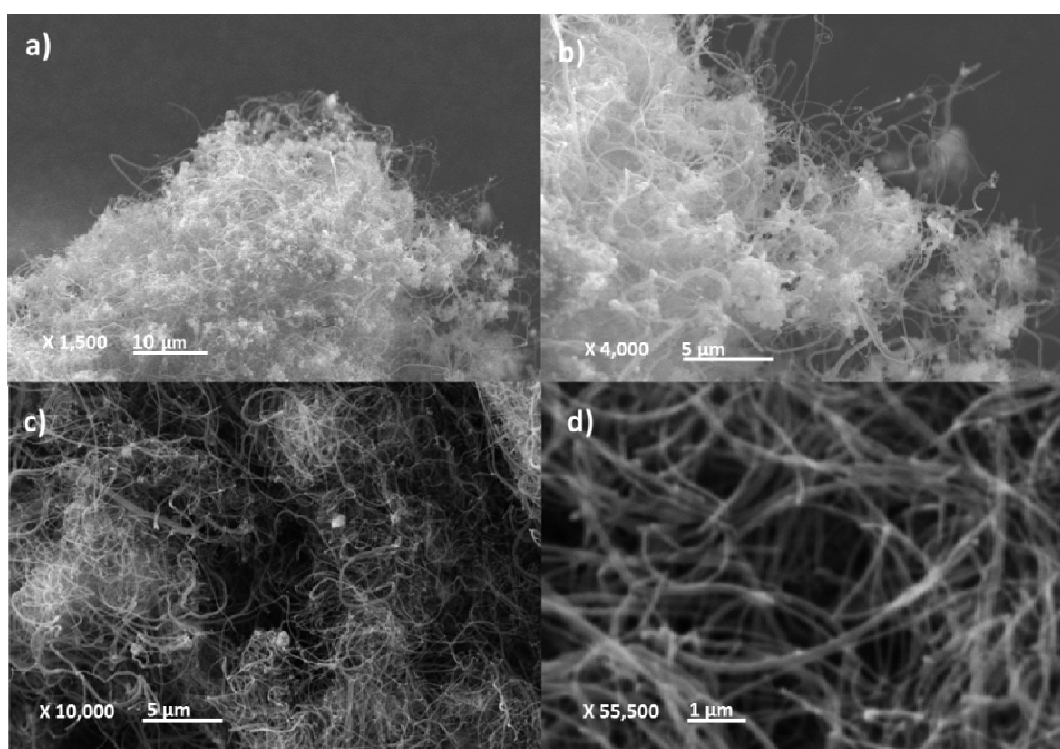


Figura 5.16. Micrografias MEV das esponjas de NTC:(a) 1.500 X, (b) 4.000 X, (c) 10.000 X e (d) 55.500 X.

A Figura 5.17 mostra o mapeamento dos elementos C, Fe e Mg realizado por EDS na esponja sintetizada. É possível observar que o catalisador (MgFe_2O_4) e o C estão distribuídos por toda a amostra, indicando a formação multidirecional de NTC partindo das partículas de catalisador. A grande quantidade de catalisador homogeneamente distribuído indica que, após a síntese, as nanopartículas permanecem na estrutura dos nanotubos e não apenas em torno das estruturas.

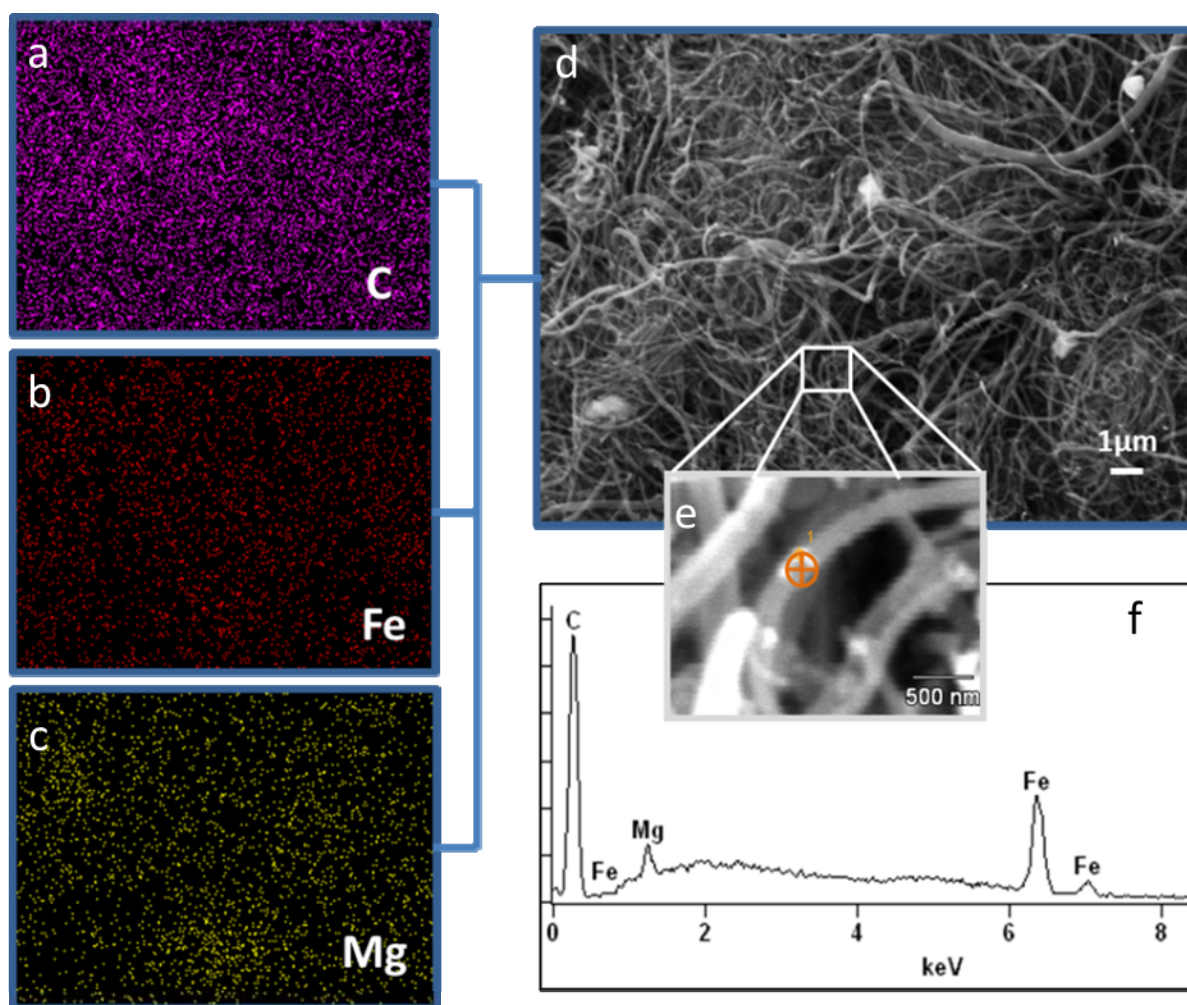


Figura 5.17. Imagem de mapeamento por EDS indicando a distribuição de a) carbono, b) ferro e c) magnésio na estrutura dos NTC (d). Em destaque (e), a área de análise pontual no NTC e seu espectro EDS correspondente (f).

A análise pontual por EDS em um único NTC apresentou Mg, Fe e C na estrutura NTC. E um segundo EDS realizado com auxílio de MET (Figura 5.23e) também se identificou a presença de Mg, Fe, O, C e Cu nos espectros. Os íons Mg, Fe e O estão relacionados às nanopartículas de MgFe_2O_4 , o C corresponde aos

NTCPM e a presença de Cu é devida à composição do porta-amostras (*grid*). Estes resultados indicam que possivelmente a MgFe_2O_4 está presente na estrutura das esponjas de NTC. Sabe-se que as ferritas por si só apresentam importantes propriedades magnéticas e elétricas (ICHIYANAGI *et al.*, 2007; ZHANG *et al.*, 1998). Assim, desperta-se a possibilidade de transferir estas propriedades para as esponjas de NTC, uma vez que estas nanopartículas são parte da sua estrutura.

As esponjas de NTC são constituídas por emaranhados denso de NTC, como pode ser observado nas Figuras 5.18 e 5.21. Estes NTCPM possuem diâmetros médios entre 10 e 100 nm, e algumas dezenas de micrometros de comprimento. Os diâmetros das NTC estão principalmente na faixa de 20 a 40 nm (Figuras 5.23 e 5.24). A micrografia mostra principalmente os NTC sem impurezas. Apenas uma pequena quantidade de partículas do catalisador, podem ser observadas na amostra.

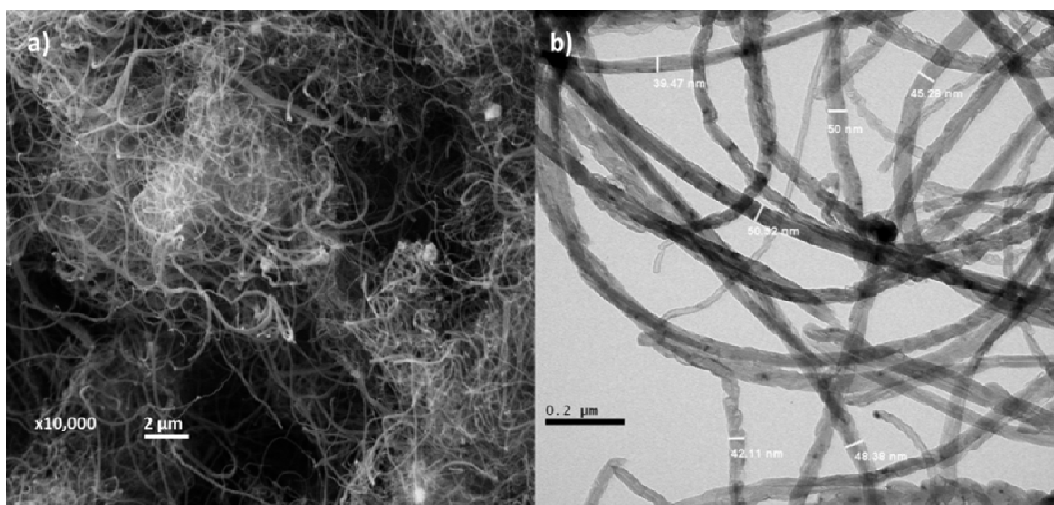


Figura 5.18. (a) Micrografias MEV e (b) Micrografias MET com indicação dos diâmetros dos NTC.

As micrografias MEV e MET da Figura 5.19 indicam a formação de estrutura tipo Y (bifurcações) semelhantes às demonstradas por LIU *et al.*, 2007, porem não iguais. Mas ainda assim indicando a presença de formações tipo Y em sua composição estrutural.

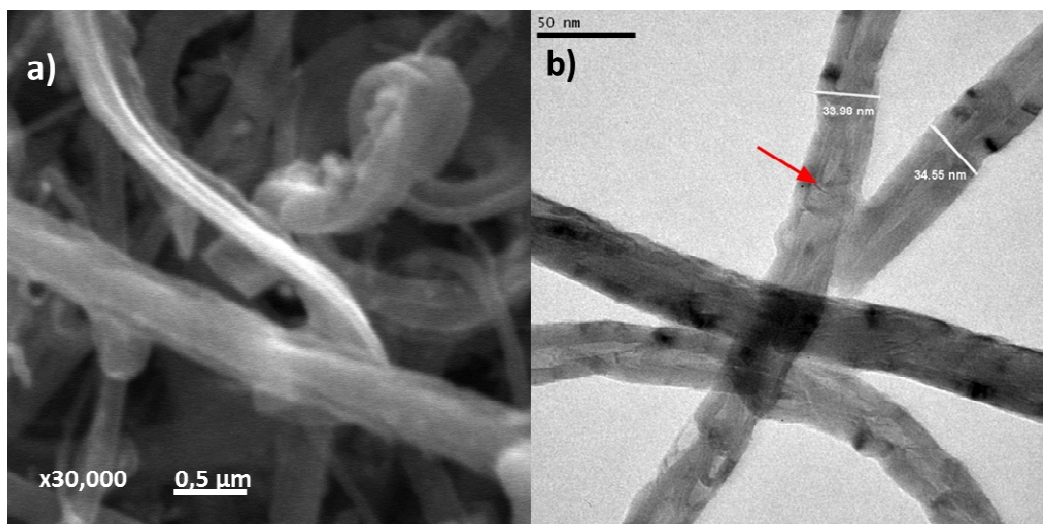


Figura 5.19. Imagens das estruturas em Y presente nas esponjas de NTC sintetizadas: (a) imagem obtida por MEV; (b) imagem obtida por MET.

A Figura 5.20 indica a formação de nano joelhos ou cotovelos, estruturas semelhantes às relatadas por HASHIM *et al.*, 2012. A Figura 5.20b apresenta NTCPM com forma de nanomolas. Estas micrografias evidenciam formação de junções 2D no interior das esponjas NTC obtidas neste trabalho.

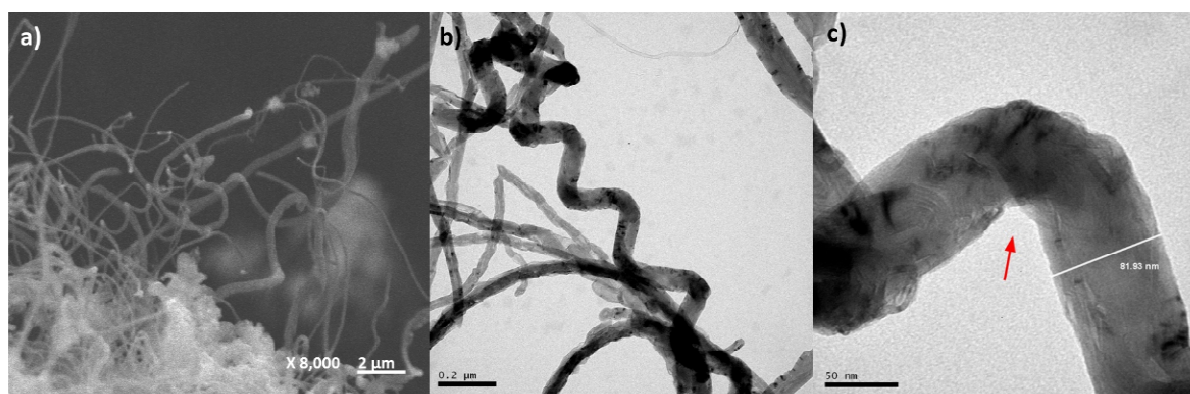


Figura 5.20. Imagens de microscopia eletrônica evidenciando a formação de nano joelhos/cotovelos (a, c) e molas (a, b).

Na Figura 5.21 estão apresentadas as imagens obtidas por MET referentes às sínteses realizadas com o catalisador magnésio-ferrita tratado em diferentes temperaturas. Por estas imagens é possível observar que a qualidade (presença de aglomerados e uniformidade) e a quantidade dos NTCPM das esponjas NTC

sintetizadas aumentou conforme a temperatura de tratamento térmico foi aumentada. Estes resultados confirmam as discussões apresentadas anteriormente referentes ao tratamento térmico do catalisador.

Outro aspecto que deve ser salientado é a questão do diâmetro dos tubos produzidos. Os diâmetros diminuem à medida que catalisador é tratado termicamente em temperaturas mais elevadas. Isto ocorre provavelmente porque catalisadores amorfos (com um alto índice de aglomeração) produzem uma elevada quantidade de carbono amorfo e poucos NTC por possuírem um grau baixo de íons metálicos disponíveis em sua superfície (MOODLEY *et al.*, 2012; SOMANATHAN e PANDURAGAN, 2008). As regiões mais escuras identificadas na Figura 5.21a, b e c são provavelmente originárias do catalisador aglomerado.

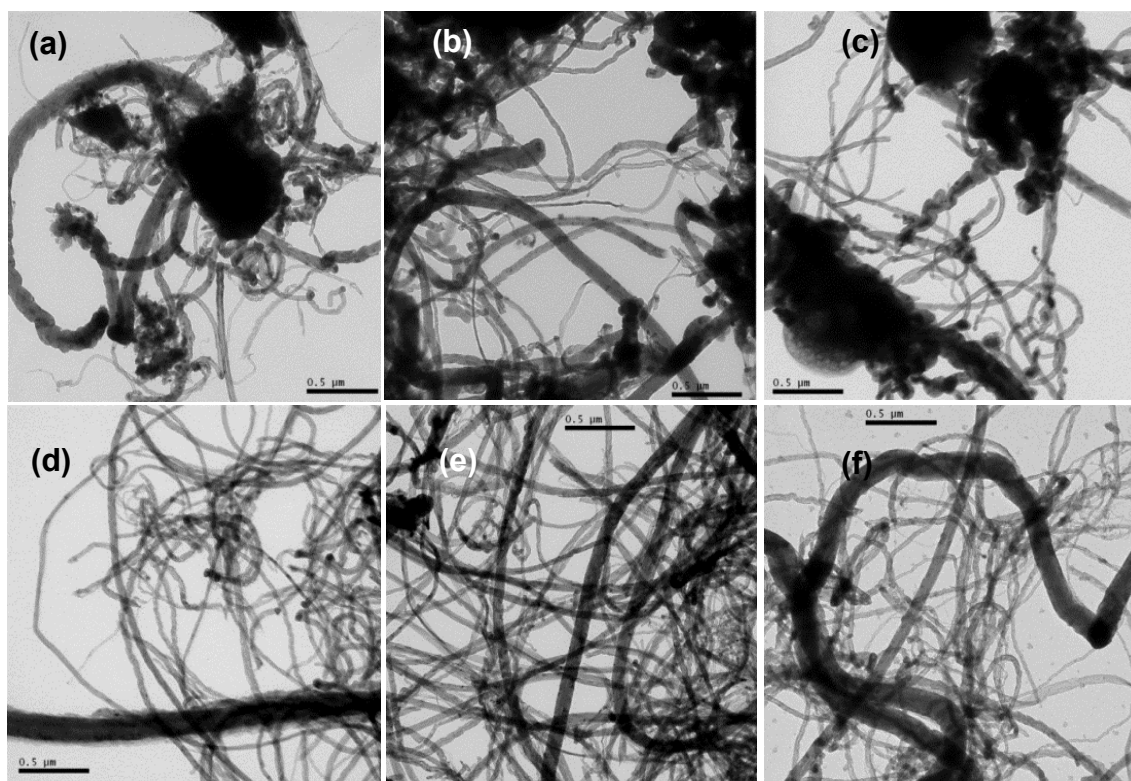


Figura 5.21. Imagens obtidas por MET dos NTC sintetizados com o catalisador sem tratamento térmico (a) e tratado termicamente a 500 °C (b); 700 °C (c); 900 °C (d); 1100 °C (e) ou 1200 °C (f).

As micrografias dos NTC obtidos com o catalisador sem tratamento térmico e tratados a 500 e 700 °C (Figura 5.21 a, b e c) mostram a formação de alguns clusters NTCPM e possivelmente outras estruturas à base de carbono. A aglomeração elevada das partículas acarretou em uma disponibilidade reduzida de íons metálicos para a catálise durante a síntese de NTCPM e a sua produção foi reduzida.

Catalisadores tratados termicamente a 900 °C (Figura 5.21d) levaram a formação de regiões de alta densidade de NTC. Porém a análise da amostra de NTC cujo catalisador foi tratado a 1100 °C (Figura 5.21e) indica uma densidade mais elevada e NTC mais homogêneos. Evidencia-se assim a afirmação de que quanto maior disponibilidade de íons e maior a área superficial, melhor a grafitação dos átomos de carbono, e desta maneira a produção mais elevada (mais densa) de NTC.

A Figura 5.21f indica que houve uma produção menor de NTC, quando utilizado o catalisador tratado a 1200 °C. Este fenômeno pode ocorrer pela perda de área superficial (sinterização) do catalisador.

Apesar de todas as amostras apresentarem a formação de NTC, apenas ao se utilizar o catalisador tratado termicamente a 1100 °C, que produziu NTC com um grau de grafitação mais alto, obteve-se produção suficiente para gerar uma macroestrutura 3D bem definida.

A Figura 5.22 apresenta imagens de microscopia eletrônica de transmissão de alta resolução (HRTEM) dos NTC presentes na esponja produzida utilizando-se o catalisador tratado termicamente a 1100°C. Evidencia-se a formação de NTC de paredes múltiplas com, em média, 20 paredes (Figura 5.22b).

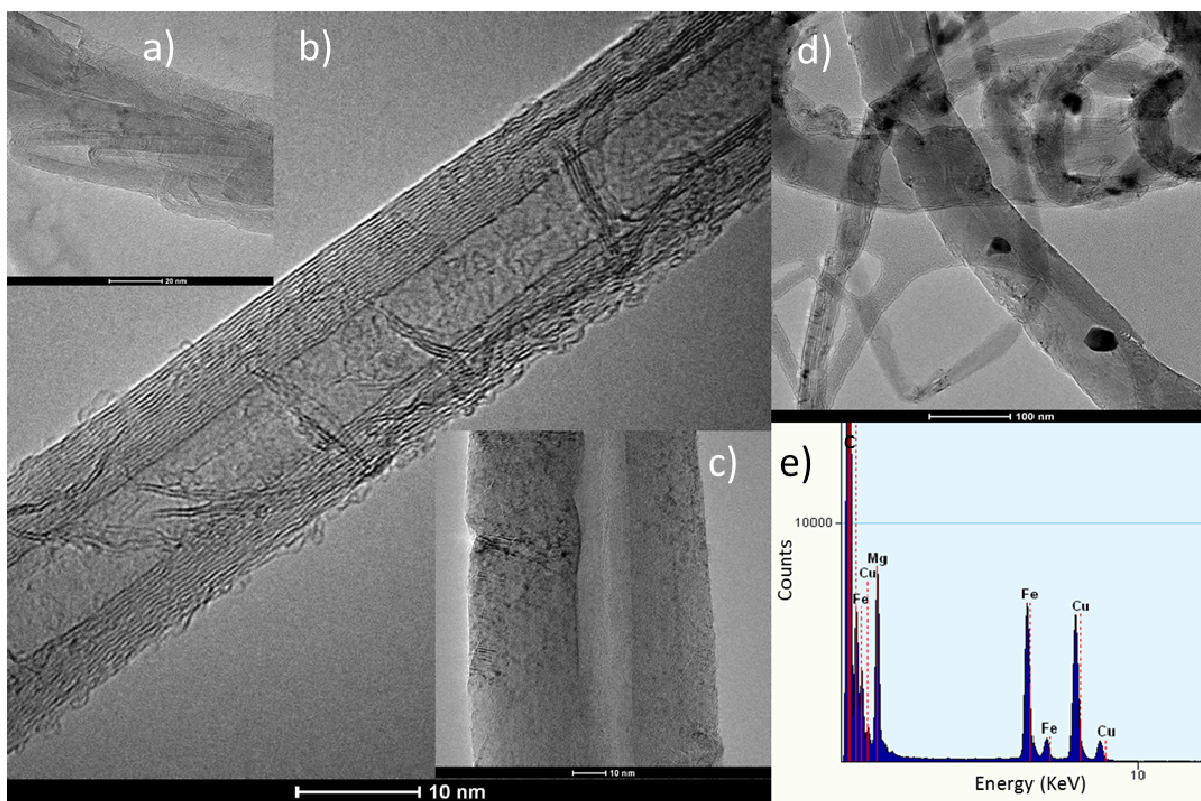


Figura 5.22. Imagens de alta resolução de: a) NTCPM aglomerados; b) NTCPM com 17,5 nm de diâmetro externo; c) NTCPM com 74,2 nm de diâmetro externo; d) partículas de catalisador na estrutura dos tubos; e) espectro EDS indicando a composição dos NTCPM.

A partir do catalisador sólido, o NTCPM cresceu em direções aleatórias e forma uma variedade de junções, curvas e aglomerados (Figura 5.22a), permitindo a formação de macroestruturas de elevado volume de NTC.

As micrografias da Figura 5.22b e c apresentam dois NTCPM com uma diferença significativa de diâmetro: o NTCPM da Figura 5.22b possui diâmetro externo de 17,5 nm e diâmetro interno de 6,3 nm, enquanto que o NTCPM da Figura 5.22c possui 74,2 nm de diâmetro externo e 16,4 nm de diâmetro interno.

Também é possível observar que parte das nanopartículas de MgFe_2O_4 estão presentes no interior da estrutura dos NTCPM (Figura 5.22d).

A Figura 5.23 apresenta um histograma de distribuição do diâmetro médio dos NTCPM que compõe a esponja, baseados na análise de uma imagem obtida por MET (em destaque na Figura 5.21). Os NTCPM possuem diâmetros médios entre 10

e 100 nm e algumas dezenas de micrómetros de comprimento. A maioria dos tubos apresentam diâmetros médios entre 20 a 40 nm.

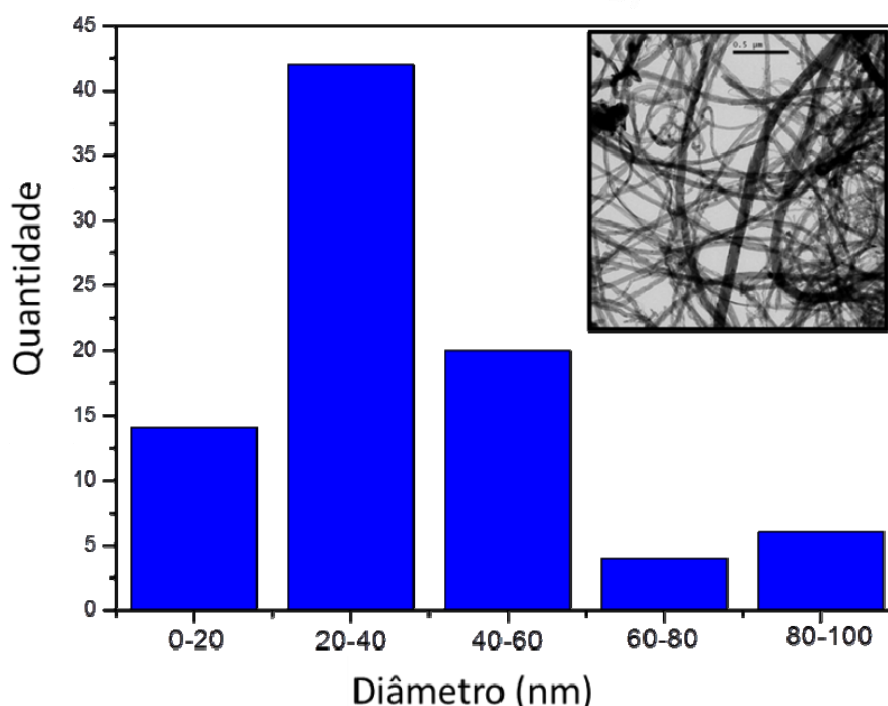


Figura 5.23. Histograma da distribuição de diâmetro médio dos NTCPM.

A análise termogravimétrica da Figura 5.24 demonstrou apenas um estágio de decomposição para a amostra em temperaturas entre 450 e 650 °C, o que é um resultado típico para NTCPM (Su *et al.*, 2102 e SILVA *et al.*, 2012). A análise DTG mostrou apenas um pico de transição exotérmica a aproximadamente 650 °C. Sabe-se que o carbono amorfo queima a temperaturas inferiores a 580 a 600 °C; NTC de parede única sem defeitos entre 600 a 620 °C e NTCPM puros com 10 camadas ou mais entre 750 a 790 °C (LABUNOV *et al.*, 2012).

A redução da decomposição exotérmica dos NTCPM produzidos é provavelmente devido à presença de defeitos nas paredes do NTCPM como mostrado na imagem HRTEM (Figura 5.22b) (SILVA *et al.*, 2012). A diferença entre os valores finais de perda de massa (73 %) corresponde ao conteúdo de NTCPM e os 27 % restantes, correspondem à MgFe_2O_4 . A estrutura da magnésio-ferrita

decompõe-se a temperaturas superiores a 1200 °C. Não foram observados picos relacionados à queima de fase amorfa.

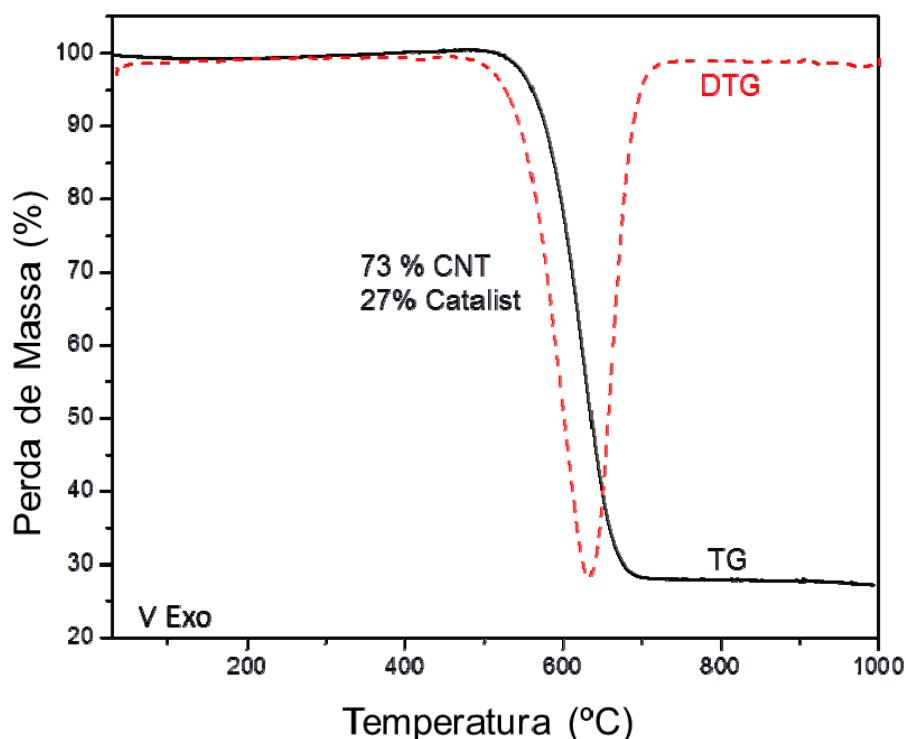


Figura 5.24. Análise termogravimétrica (TG e DTG) da esponja de NTC sintetizada.

5.2.2 Resistencia Mecânica

A esponja de NTC obtida com o padrão de síntese determinado nesta tese, apresentou uma resistência mecânica à deformação elástica de 67,2 MPa. Este resultado está indicado na Figura 5.25a que apresenta o gráfico tensão-deformação da esponja de NTC em ensaio de compressão. O valor obtido é comparável à borracha sintética (4 a 75 MPa) (SHI *et al.*, 2014). Ao final do ensaio de compressão, a esponja recuperou 10 % do volume inicial imediatamente após a remoção da carga. Este retorno indica que não ocorreu o colapso total da sua estrutura, ou seja, alguns emaranhados e/ou junções ainda permanecem. Segundo Hashim *et al.* (2012) a compressão total das esponjas NTC ou o chamado alinhamento (aplanar) estrutural dos NTC ocorre quando as esponjas atingem sua resistência mecânica máxima e perda estrutural total. A esponja apresentou resistência mecânica

suficiente para aplicação em operações que requerem algum tipo de esforço de compressão mecânica.

Para o ensaio cíclico, a esponja apresentou no primeiro ciclo uma resistência mecânica à compressão de 0,07 MPa e perdeu cerca de 30 % do seu volume inicial. Nos demais ciclos de compressão subsequentes, a esponja apresentou uma pequena variação de volume, suportando compressões entre 0,3 e 0,5 MPa. No final, a esponja retornou cerca de 50 % de seu volume inicial e manteve-se estável.

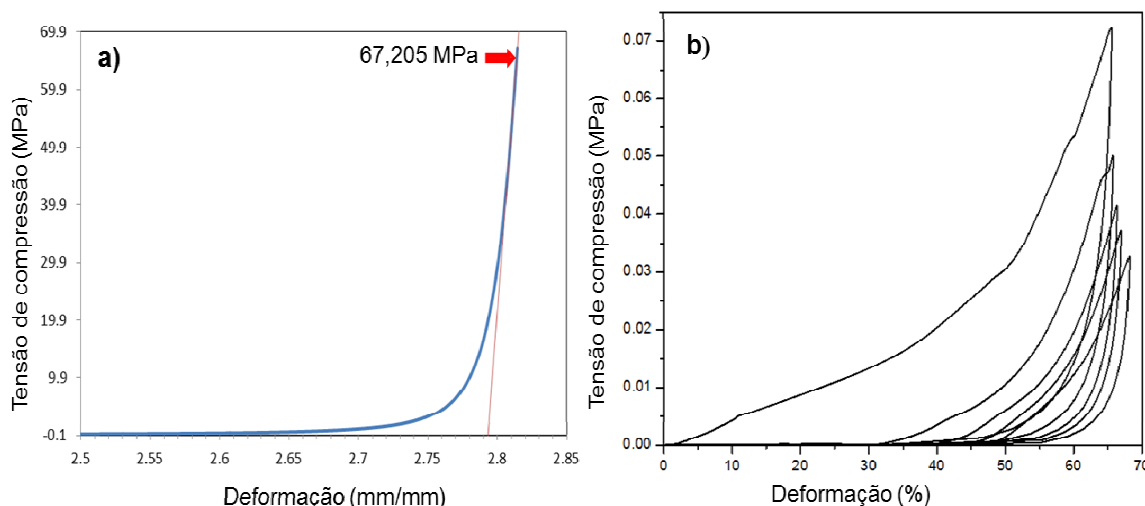


Figura 5.25. Resistência mecânica da esponja: (a) ensaio de compressão estático; (b) ensaio de compressão cíclico.

A resistência mecânica da esponja e a estabilidade macroestrutural estão relacionadas principalmente às ramificações (emaranhado, "cotovelos" e bifurcações Y) (LIU *et al.*, 2007; GUI *et al.*, 2009 e HASHIM *et al.*, 2012). Estas ramificações promovem fortes interações físicas e os defeitos nas estruturas dos NTC contribuem para interações intermoleculares (ligações químicas fracas). Além destas interações, os NTCPM por si só apresentam uma elevada resistência mecânica e estrutural que influenciam diretamente as propriedades da macroestrutura (POPOV *et al.*, 2004).

Por fim, estes resultados de resistência mecânica obtidos pelas esponja NTC produzidas, indicam a possibilidade da aplicação futuras de estruturas como eletrodos, sensores para gases e esponjas para aplicações ambientais.

5.2.3 Absorção de óleos e Solventes

As esponjas de NTC produzidas não apresentam uma área superficial específica elevada. Segundo o resultado da análise por BET, a área superficial específica é de $1,1 \text{ m}^2/\text{g}$. Esponjas em geral, tendem a apresentar baixas áreas superficiais, porque uma quantidade elevada de sua estrutura total é ocupada por poros (SARAWADE *et al.*, 2007). Segundo a análise de BJH a esponja de NTC apresenta um volume médio de poros de $0,076 \text{ cm}^3/\text{g}$ e um diâmetro médio de 268 nm, classificados como um material com macroporos (SU, SANCHEZ e YANG, 2012). De acordo com o método de Arquimedes, 54,4 % do volume da esponja está relacionado aos poros, o que explica sua densidade muito reduzida, cerca de $0,23 \text{ g/cm}^3$. Porém, quantidades elevadas de grandes poros permitem a absorção de elevados volumes de substâncias pelas esponjas.

A Figura 5.26 representa graficamente os resultados dos testes de capacidade de absorção, realizados nas esponjas de NTC para diferentes combustíveis comerciais. As esponjas apresentaram para todos os combustíveis apolares ensaiados (gasolina, óleo diesel e óleo mineral) uma absorção inicial muito rápida. Após um minuto, as esponjas já haviam absorvido em peso cerca de 1603 % de óleo diesel e 1530 % de gasolina. O óleo mineral teve uma absorção inicial ligeiramente inferior aos outros, cerca de 1100 %, justificada possivelmente pela maior densidade quando comparado aos outros combustíveis (KOLESKE, 2012).

O diesel foi o combustível que apresentou o resultado mais satisfatório de absorção, cerca de 1675 % em peso após 10 minutos de imersão, seguido pela gasolina e óleo mineral, que apresentaram resultados muito próximos: cerca de 1608 e 1589 % em peso, respectivamente. A pequena diferença entre os valores de absorção encontrados se explica pela proximidade das densidades dos combustíveis. Quanto menor a densidade, mais facilmente o combustível será absorvido (KOLESKE, 2012). Pode-se afirmar que os valores obtidos após 10 minutos de contato entre a esponja e os combustíveis representam os valores referentes à capacidade de absorção máxima das esponjas (ponto de saturação), uma vez que, após 24 horas de imersão, os valores aumentaram minimamente.

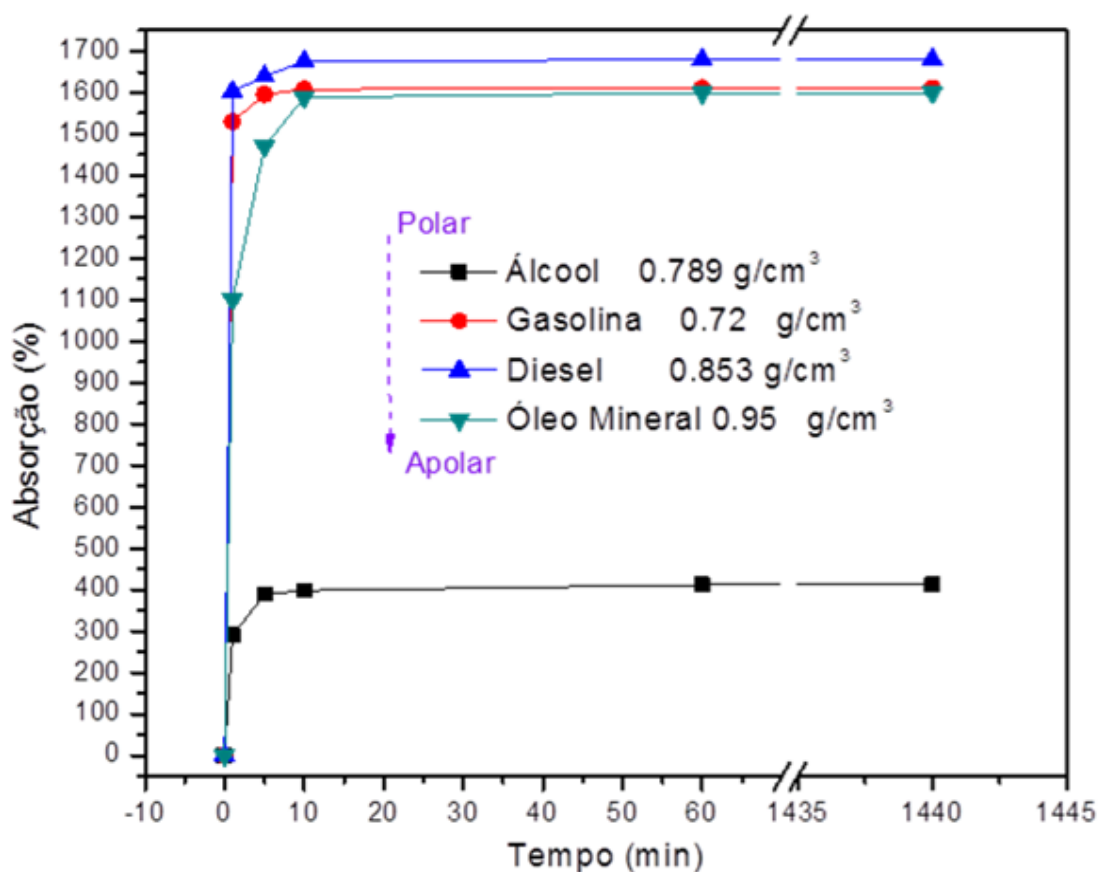


Figura 5.26. Absorção de diferentes combustíveis pela esponja de NTC em função do tempo.

Os resultados de absorção obtido pelas esponjas de NTC produzidas nesta tese estão no mesmo nível das esponjas de NTC produzidas por GUI *et al.*, (2009), HASHIM *et al.*, (2012), (2015); SIDDIQA *et al.*, (2015), MUÑOZ-SANDOVAL *et al.* (2017) e em alguns casos até superiores. E quando comparada a esponjas polímeros a esponjas de NTC apresenta resultados superiores a 30% em capacidade de absorção (GUI *et al.*, 2009).

Além da densidade, outro fator que influencia diretamente na velocidade de absorção dos materiais porosos é a polaridade superficial do material (PHAM e DICKERSON, 2014). A influência da polaridade fica bem evidenciada para álcool etílico. Apesar do álcool apresentar uma densidade menor que o óleo mineral e o óleo diesel, este claramente apresenta um baixo índice de absorção pela esponja, cerca de 290 % em 1 minuto e de 400 % na saturação, provavelmente por possuir um caráter mais polar em comparação aos demais combustíveis estudados.

As esponjas de NTC apresentam um forte carácter apolar, como pode observado no teste de ângulo de contato (Figura 5.27). A gota de água deionizada sobre a superfície da esponja possui um ângulo de contato de 146° . Para estruturas 100 % apolares o ângulo da gota deveria ser de pelo menos 180° (CASSIE e BAXTER, 1944). A angulação de 146° apresentada pelas esponjas está relacionada aos defeitos estruturais do NTC e à presença de grupos funcionais OH, CHO, COOH na sua superfície (NARLIKAR e FU, 2009). Por este motivo a gota de água apresente uma ligeira perda de angulação, e uma leve diminuição em seu carácter apolar.

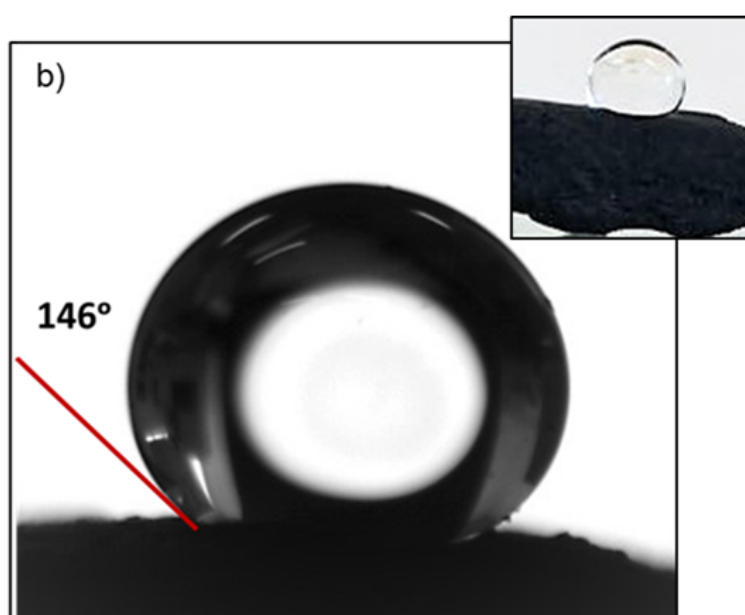


Figura 5.27. Ângulo de contato de uma gota de água deionizada na superfície da esponja de NTC.

Ao analisar os resultados de absorção de combustíveis obtidos neste estudo, foi possível comprovar o forte carácter apolar das esponjas de NTC obtidas, e por este motivo a água não é absorvida. No caso do álcool etílico sabe-se que seu carácter polar é inferior ao da água, por isto as esponjas ainda apresentam alguma absorção para este solvente, contudo, o álcool etílico é muito mais polar do que os outros combustíveis estudados (BARBVOOTI, 2015). Esta grande diferença de polaridade explica-se porque os hidrocarbonetos de cadeia longa, como é o caso da gasolina e dos óleos, tendem a ser muito apolares (PERDESEN e MYERS, 2011). A gasolina é basicamente octano (C_8H_{18}), o diesel apresenta uma composição de

hidrocarbonetos entre C_{15} e C_{18} e óleo mineral entre C_{15} e C_{50} . Assim, estes são fortemente absorvidos pelas esponjas de NTC que também são apolares.

Com estes resultados já definidos, realizou um ensaio visando simular um vazamento de óleo diesel em água (Figura 5.28). Observou que após um minuto de contato da esponja com o óleo, este foi totalmente absorvido enquanto o volume de água permaneceu inalterado.

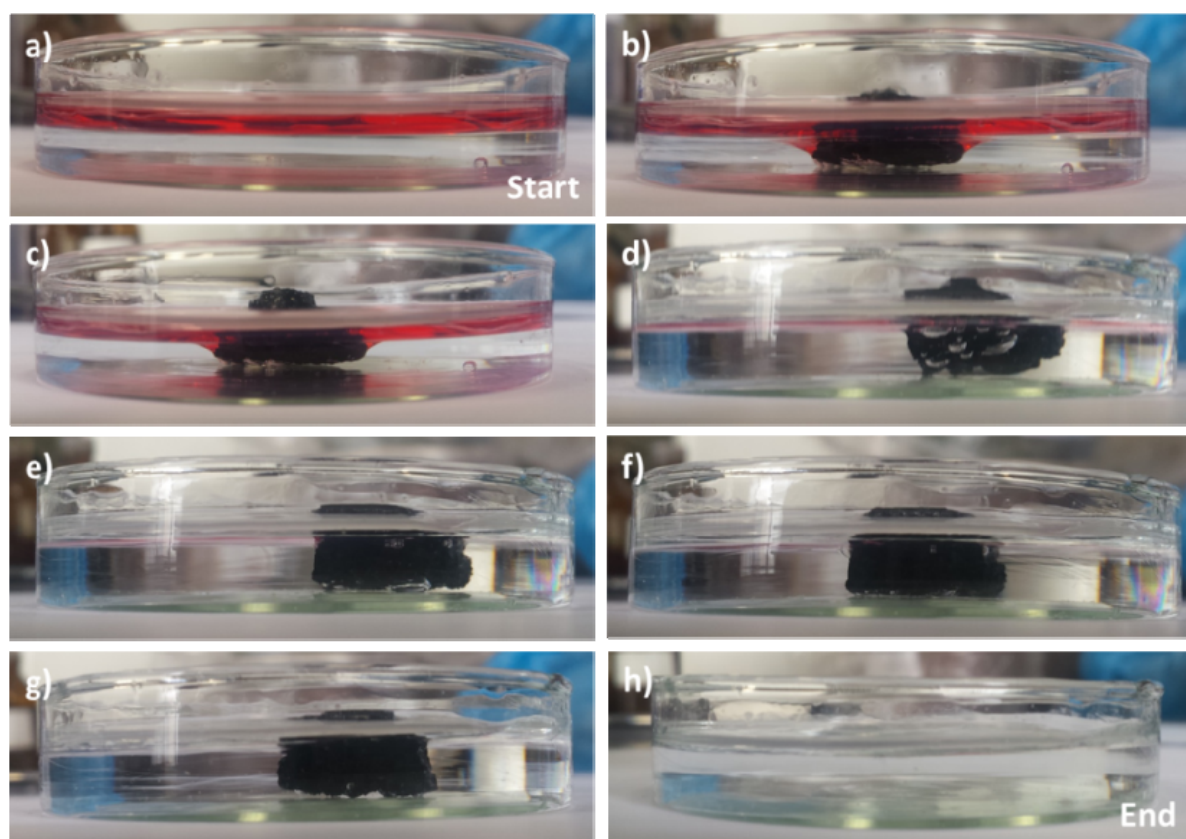


Figura 5.28. a) Placa de Petri contendo água (16 mL) e óleo diesel (6 mL); (b) esponja de NTC em contacto com os líquidos; (c) após 15 s; (d) após 35 s; (e) após 45 s, (f) após 1 min.; (g) óleo completamente absorvido pela esponja; (h) água remanescente.

Por fim, foi realizado outro ensaio de absorção para gasolina. Sabe-se que a gasolina comercial brasileira possui álcool na composição (cerca 25 %), então utilizou-se uma solução de azul de metileno como indicador da presença de álcool etílico. Na Figura 5.29 observa-se a absorção completa de gasolina (10 mL) enquanto parte do álcool permanece na placa. Após a esponja atingir a sua

capacidade de absorção máxima, aproximadamente 1,5 mL de álcool permaneceu não absorvido. Uma vez que aproximadamente 25% (2,5 mL) da composição da gasolina é composta por álcool, estimou-se que 100 % da gasolina e 44,4 % do álcool foram absorvidos pela esponja de NTC. A esponja absorve ambos combustíveis, mas a velocidade e a preferência de absorção estão relacionadas com a polaridade do fluido.

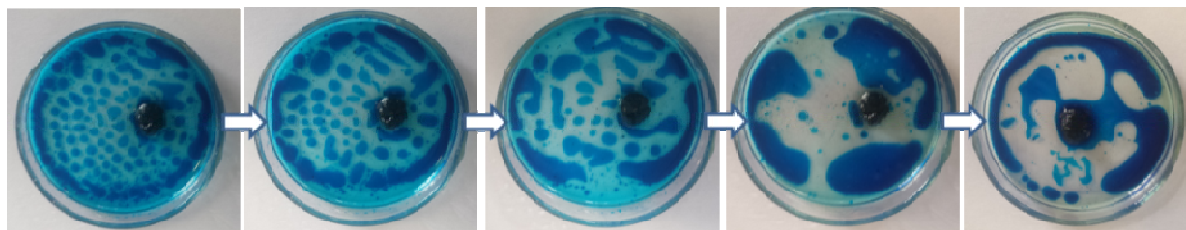


Figura 5.29. Absorção de gasolina comercial contendo 25 % de álcool etílico corado com azul de metileno.

Na fase final de cada ensaio, a esponja foi queimada para remover o combustível. Observou-se que após a queima, a esponja tinha a sua massa seca inicial, demonstrando uma elevada estabilidade físico-química a uma temperatura de chama de aproximadamente 300 °C. Outra maneira alternativa de remover os combustíveis adsorvidos seria pressionar a esponja de NTC, visto que esta apresenta resistência mecânica suficiente para suportar este esforço mecânico.

6 CONCLUSÕES

6.1 Catalisador (MgFe_2O_4)

A rota de síntese do catalisador proposta nesta tese demonstrou-se eficaz para produção de nanopartículas de MgFe_2O_4 de elevada pureza e cristalinidade.

Com relação ao estudo do tratamento térmico, foi possível constatar que as forças de van der Waals possuem uma grande influência nas nanopartículas. Devido este fato as partículas sofrem forte aglomeração e uma diminuição considerável em sua área superficial. Porém, com o aumento do tamanho de cristalito durante o tratamento térmico, há um menor grau de aglomeração das partículas, e desta maneira, um aumento gradualmente na área superficial do catalisador. Contudo, quando as partículas atingem um tamanho cristalito muito elevado tendem a perder área superficial devido a sua maior dimensão.

Amostras tratadas em temperaturas inferiores a $900\text{ }^\circ\text{C}$ apresentaram a formação de nanopartículas de MgFe_2O_4 enquanto que amostras tratadas a $1100\text{ }^\circ\text{C}$ apresentaram a formação de nanoesferas de MgFe_2O_4 . Temperaturas maiores que $957\text{ }^\circ\text{C}$ exibem altas taxas de difusão iônica, o que promove um distúrbio estrutural elevado e uma forte inversão do espinélio. Esta inversão favorece a presença de íons Fe^{3+} na superfície do catalisador. Sabe-se que na produção de NTC, quanto mais íons metálicos disponíveis durante o processo de síntese, maior será produção destes materiais. Desta forma concluiu-se nesta tese, que a melhor temperatura de tratamento térmico para o catalisador MgFe_2O_4 , quando visa a produção de NTC, é a de $1100\text{ }^\circ\text{C}$. Nestas condições houve produção mais elevada de NTCPM e com maior densidade, indicando alto grau de íons metálicos na superfície do catalisador e sua plena atividade.

6.2 Esponja de NTC

A presente tese apresentou dados ainda não reportados na literatura, com relação a síntese de esponjas de NTC por CVD empregando um catalisador nanoestruturado sólido (MgFe_2O_4). A rota de síntese proposta demonstrou-se simples e prática, pois dispensou o uso de aerossóis, agentes dopantes e catalisadores comerciais, reduzindo assim os custos e a complexidade do processo

de obtenção esponjas de NTC. Outro aspecto importante desta rota foi a possibilidade de controlar o tamanho (volume) e o formato das macroestruturas 3D produzidas simplesmente alterando o tamanho e a forma do suporte do catalisador.

Inicialmente, realizou-se um estudo detalhado com relação aos parâmetros de síntese e sua importância na obtenção de esponjas de NTC. Definiu-se que os parâmetros ideais para obtenção de esponjas NTC com o catalisador MgFe_2O_4 são: temperatura de 850 °C; fluxo de H_2 de 100 cm^3/min , tempo de síntese 40 minutos, fluxo de hexano 150 cm^3/min , fluxo de argônio 300 cm^3/min e quantidade de catalisador de 0,100 g.

Conforme aumentada a temperatura de tratamento térmico do catalisador foi aumentada, maior foi produção de NTCPM. Porém, utilizando-se a temperatura de 1200 °C, a produção de NTCPM foi menor e a qualidade dos tubos foi reduzida, provavelmente devido ao processo de sinterização sofrido pelo catalisador. Então, a temperatura ideal de tratamento térmico da MgFe_2O_4 é de 1100 °C, quando se visa a obtenção de macroestruturas 3D de NTC (esponjas, entre outras).

As esponjas de NTC produzidas nesta tese apresentaram um elevado carácter apolar, e uma elevada capacidade de absorção de compostos orgânicos apolares. Nos ensaios de absorção de combustíveis realizados, as esponjas demonstraram um grande carácter hidrofóbico e uma rápida (cerca de 1 minuto) e grande absorção de combustíveis apolares: gasolina (1530 %), óleo mineral (1603 %) e óleo diesel (1100 %).

A resistência mecânica apresentada pelas esponjas NTC produzidas, demonstrou-se da mesma ordem de grandeza de borrachas sintéticas, suficiente para aplicação em operações que requerem algum tipo de esforço mecânico.

Todas estas propriedades indicam que as esponjas produzidas nesta tese são fortes candidatas para aplicações ambientais. Estes materiais seriam ferramentas práticas para prevenir e/ou controlar vazamentos químicos industriais, recuperar recursos fluídicos contaminados por substâncias oleosas, além de outras tantas aplicações.

7 TRABALHOS FUTUROS

Produzir esponjas tridimensionais de NTC por CVD através de um processo simples e prático, com a utilização de um sistema catalisador nanoestruturado em pó, sendo este magnésio-ferrita revestida com óxido de cobalto ($\text{MgFe}_2\text{O}_4/\text{CoO}$ *core-shell*).

Produzir o sistema nanocatalisador em pó, *core-shell* $\text{MgFe}_2\text{O}_4/\text{CoO}$ através das técnicas de combustão e co-precipitação, buscando aumentar a resistência mecânicas das esponjas de NTC.

Estudar a capacidade de absorção de combustíveis e solventes desta nova esponja, visando a aplicação ambiental das esponjas produzidas, como, por exemplo, no controle de vazamento de óleos e em outros desastres ambientais.

REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS

- ABBASLOU, R. M. M.; SOLTAN, J.; DALAI, A. K. The effects of carbon concentration in the precursor gas on the quality and quantity of carbon nanotubes synthesized by CVD method. **Applied Catalysis A**, v. 372, p. 147-152, 2010.
- ALIEV, A. E.; OH, J.; KOZLOV, M. E.; KUZBETSOY, A. A.; FANG, S.; FONSENCA, A. F.; OVALLE, R.; LIMA, M. D.; HAQUE, M. H.; GARTSTEIN, M. Z.; ZAKHIDOV, A. A.; BAUGMAN, R. H. Giant-Stroke, superelastic carbon nanotube **Aerogel Muscles. Science**, v. 323, p. 1575-1578, 2009.
- ANAMI, M. H.; COSTA, A. C. S. Síntese de magnésio-ferrita a partir de magnetitas magnesianas. **Semina: Ciências Exatas e Tecnológicas**, v. 34, n. 2, p. 135-144, 2013.
- ANTÃO, S. M.; HASSAN, I.; PARISE, J. B. Cation ordering in magnesioferrite, MgFe_2O_4 , to 982 °C using in situ synchrotron X-ray powder diffraction. **American Mineralogist**, v. 90, p.219-228, 2005.
- ANTISARI, M., V.; MARAZZI, R.; KRSMANOVIC, R. Synthesis of multiwall carbon nanotubes by electric arc discharge in liquid environments. **Carbon**, v. 41, p. 2393-2401, 2003.
- AONO, H.; HIRAZAMA, H.; NAOHARA, T.; MAEHARA, T. Surface study of fine MgFe_2O_4 ferrite powder prepared by chemical methods. **Applied Surface Science**, v. 254, p.2319-2324, 2008.
- ASHKARRAN, A. A. A novel method for synthesis of colloidal silver nanoparticles by arc discharge in liquid. **Current Applied Physics**, v.10, p. 1442-1447, 2010.
- BAI, H.; ZAN, X.; ZHANG, L.; SUN, D. D. Multi-functional CNT/ ZnO/TiO_2 nanocomposite membrane for concurrent filtration and photocatalytic degradation. **Separation and Purification Technology**, v. 156, p. 922-930, 2015.
- BALABIN, R. M.; SAFIEVA, R. Z. Biodiesel classification by base stock type (vegetable oil) using near infrared spectroscopy dat. **Analytica Chimica Acta**, v.689,p. 190-197, 2011.
- BANERJEE, K.; IM, S.; SRIVASTAVA, N. **Can Carbon Nanotubes Extend the Lifetime of On-Chip Electrical Interconnections?** Nano-Networks and Workshops, NanoNet '06. 1st International Conference, 2006.
- BANKS, C. E.; COMPTON, R. G. New electrodes for old: from carbon nanotubes to edge plane pyrolytic graphite. **Analyst**, v. 131, p. 15-21, 2006.
- BANKS, C. E.; DAVIES, T. J.; WILDGOOSE, G. G.; COMPTON, R. G. Electrocatalysis at graphite and carbon nanotube modified electrodes: edge-plane sites and tube ends are the reactive sites. **Chem. Commun.**, p. 829-841, 2005.

BANSAL, M.; LAL, C.; SRIVASTAVA, R.; KAMALASANAN, M. N.; TANWAR L.S. Comparison of structure and yield of multiwall carbon nanotubes produced by the CVD technique and a water assisted method. **Physica B: Condensed Matter**, v. 405, p.1745-1749, 2010.

BARBOOTI, M. **Environmental applications of instrumental chemical analysis**, Apple Academic Press, Oakville, 2015.

BARTH, A. Infrared spectroscopy of proteins. **Biochimica et Biophysica Acta**, v. 1767, p. 1073 -1101, 2007.

BECKER, M. J.; TESSONNIER, J-P., BLUME, R.; YAO, L.; SCHOGL, R.; MUHLER, M. Optimizing the synthesis of cobalt-based catalysts for the selective growth of multiwalled carbon nanotubes under industrially relevant conditions. **Carbon**, v.49, p.5253-5264, 2011.

BERNHOLC, J.; ROLAND, C.; YAKOBSON, B. Nanotubes. **Solid State & Materials**. v. 2, p. 706-715, 1997.

BERNIER, P.; MASER, W.; JOURNET, J.; LOISEAU, A.; DELACHAPELLE, M. L.; LEFRANT, S.; LEE, R. Carbon single wall nanotubes elaboration and properties. **Carbon**, v. 36, p. 675-680, 1998.

BHATTACHARYA, M.; HONG, S.; LEE, D.; CUI, T.; GOYAL, S. M. Carbon nanotube based sensors for the detection of viruses. **Sensors and Actuators B**, v. 55, p.67-74, 2011.

BIRÓ, L. P.; HORVATH, Z. E.; SZALMÁS, L.; KERTESZ F.; WÉBER, G.; JUHÁSZ, G.; RADNÓCZI, J.; GYULA, J. Continuous carbon nanotube production in underwater AC electric arc- by arc discharge . **Chemical Physics Letters**, v. 372, p. 399-402,2003.

BOBROVNITCHII, G. S.; VIANNA, W. S.; TAVARES, L. O.; GOMES, D. A. Processos de síntese e sinterização de materiais superduros em novo sistema automatizado. **Tecnologia em Metalurgia e Materiais**, v.2, p. 57-62, 2006.

BOGNER, A.; JOUNEAU, P. H.; THOLLET, G.; BASSET, D.; GAUTHIER, C.. A history of scanning electron microscopy developments: Towards “wet-STEM” imaging. **Micron**, v. 38, p. 390-401, 2007.

BONNICKSON, K. R. High temperature heat contents of calcium and magnesium ferrites. **J. Am. Chem. Soc.**, v. 76, p. 1480-1482, 1954.

BORGES, R. S. **Estudo físico-químico da interface eletrólito polimérico/nanotubos de carbono**. 2009. 72f. Dissertação (Mestrado de Química), Departamento de Química do Instituto de Ciências Exatas, Universidade Federal de Minas Gerais- UFMG, Belo Horizonte, 2009.

BOUANIS, F. Z.; BARATON, L.; HUC, V.; PRIBAT, D.; COJOCARU, C. S. High quality single-walled carbon nanotubes synthesis by hot filament CVD on Ru nanoparticle catalyst. **Thin Solid Films**, v. 519, p. 4594-4597, 2011.

CADEK, M.; MURPH, R.; MCARTHY, B.; DRURY, A.; LAHR, B.; BARKLIE, R.C.; IN HET PANHUIS, M.; COLEMAN, J.N.; BLAU, W.J. Optimization of the arc discharge production of multi-walled carbon nanotubes. **Carbon**, v. 40, p. 923-928, 2002.

CASSIE, B. D.; BAXTER, S. Wettability of Porous Surfaces. **Transactions of the Faraday Society**, v.40, p. 546, 1944.

CASSIE, B. D.; BAXTER, S. **Wettability of Porous Surfaces**. Transactions of the Faraday Society, v. 40, 546, 1944.

CHARINPANITKUL, T.; SOOTTITANTAWAT, A.; TONANON, N.; TANTHAPANICHAKOON, W. Single-step synthesis of nanocomposite of copper and carbon nanoparticles using arc discharge in liquid nitrogen. **Materials Chemistry and Physics**, p. 125-128, 2009.

CHEN, G.; SAKURAI, S.; YUMURA, M.; HATA, K.; FUTABA, D. N. Highly pure, millimeter-tall, sub-2-nanometer diameter single-walled carbon nanotube forests. **Carbon**, v.107, p. 433-439, 2016.

CHEN, X.; TAM, U. C.; CZLAPINSKI, J. L.; LEE, G. S.; RABUKA, D.; ZETTL, A.; BERTOZZI, C. R.. Interfacing carbon nanotubes with living cells. **J. Am. Chem. Soc.**, v. 128, p. 292-293, 2006.

CHENG, Z.; CHU, X.; ZHONG, H.; YIN, J.; ZHANG, Y.; XU, J. Synthesis of Fe₃O₄ nanoflowers by a simple and novel solvothermal process. **Materials Letters**, v. 76, p. 90-92, 2012.

CHOI, B. H.; YOO, H.; KIM, Y. B.; LEE, J. H. Effects of Al buffer layer on growth of highly vertically aligned carbon nanotube forests for in situ yarnning. **Microelectronic Engineering**, v. 87, p. 1500-1505, 2010.

CORBETT, J.; MCKEOWN, P. A.; PEGGS, G. N.; WHATMORE, R. Nanotechnology: international developments and emerging products. **CIRP Annals - Manufacturing Technology**, v. 49, p. 523-545, 2000.

CORRIAS, M.; CAUSSAT, B.; AYARAL, A.; DURAND, J.; KIHN, Y.; KALCK, PH.; SERP, PH. Carbon nanotubes produced by fluidized bed catalytic CVD: first approach of the process. **Chemical Engineering Science**, v. 58, p. 4475- 4482, 2003.

COSTA, S.; BOROWIAK-PALEN, E.; KRUSZYNSKA, M.; BACKMATIUK, A.; KALENCZUK, R. J. Characterization of carbon nanotubes by Raman spectroscopy. **Materials Science-Poland**, v. 26, p. 433-441, 2008.

CULLITY, B.D. e STOCK, S. R. **Elements of X-ray Diffraction**. Third edition, Wesley Publishing Company, Massachusetts, 1956.

DAENEN M. **The Wondrous World of Carbon Nanotubes, a Review of Current Carbon Nanotube Technologies**. Eindhoven University of Technology, 2003.

DAI, H. Carbon nanotubes: synthesis integration and properties. **Acc. Chem. Res.**, v.35, p. 1035-1044, 2002.

DALT, S. **Síntese por combustão em solução de $MgFe_2O_4$ nanoestruturado utilizando anidrido maleico como combustível e sua caracterização estrutural e magnética.** 2008. 110f. Programa de Pós-Graduação em Engenharia Minas, Metalúrgica e de Materiais, Universidade Federal do Rio Grande do Sul- UFRGS, Porto Alegre, 2008.

DALT, S.; TAKIMI, A.S; VOLKMER, T.M.; SOUSA V.C.; BERGMANN C.P. Magnetic and Mössbauer behavior of the nanostructured $MgFe_2O_4$ spinel obtained at low temperature. **Powder Technology**. V. 210, p, 103-108, 2011.

DANAFAR, F.; FAKHRU'L- RAZI, A.; SALLEHA, M. A. M.; BIAKA, D. R. Fluidized bed catalytic chemical vapor deposition synthesis of carbo nanotubes-A review. **Chemical engineering Journal**, v. 155, p. 37-48, 2009

DANAFAR, F.; FAKHRU'L- RAZI, A.; SALLEHA, M. A. M.; BIAKA, D. R. Influence of catalytic particle size on the performance of fluidized-bed chemical vapor deposition synthesis of carbon nanotubes. **Chemical engineering research and design**, v. 89, p. 214-223, 2011.

DELAPORTAS, D.; SVARNAS, P.; ALEXANDROU, I.; GEORGA, S. N.; KRONTIRAS, C. A.; XANTHOPOULOS, N. I.; SIOKOU, A.; CHALKER, P. R. CuO/Ta_2O_5 core/shell nanoparticles produced by arc-discharge in water. **Materials Letters**, v. 65, p. 2337-2340, 2011.

DERAZ, N. M.; ABD-ELKADER, O. H. Effects of magnesia content on spinel magnesium ferrite formation. **Int. J. Electrochem. Sci.**, v. 8, p.8632 -8644, 2013.

DILEO, R. A.; LANDI, B. J.; RAFFAELLE R. P. Purity assessment of multiwalled carbon nanotubes by Raman Spectroscopy. **Journal of Applied. Physics**, v.101, p. 1-5, 2007.

DOU, Q. Q.; RENGARAMCHANDRAN, A.; SELVAN, S. T.;PALMURUGAN, R.; ZHANG, Y. Core-shell upconversion nanoparticle-semiconductor heterostructures for photodynamic therapy. **Scientific Reports**, v.5, p.8252-1 -8252-8, 2015.

DRABU, S.; KHATRI, S.; BABU, S.; SAHU, K. S. Carbon nanotubes in pharmaceutical nanotechnology: an introduction to future drug delivery system. **J. Chem. Pharm. Res.**, v. 2, p. 444-457, 2010.

DROPPA, J. R. **Síntese e Caracterização de Nanotubos e Fulerenos Nitrogenados Gerados Por Arco Elétrico** - 2004. 143f. Tese de Doutorado - Campinas/São Paulo: UNICAMP, 2004.

D'SOUZA, S. F. Microbial biosensors. **Biosens Bioelectron.**, v.16, p.331-353, 2001.

DUBEY, P.; CHOI, S. K.; CHOI, J. H.; SHIN, D.H.; LEE, C. J. High-quality thin-multiwalled carbon nanotubes synthesized by Fe-Mo/MgO catalyst based on a solgel

technique: synthesis, characterization, and field emission. **J. Nanosci Nanotechnol.**, v. 10, p.3998-4006, 2010.

DURAN, B. D.; OLIVARES, J.; MIREA, T.; CLEMENT, M.; MIGUEL- RAMOS, M.; SANGRADOR, J.; IBORRA, E. Sheet resistance measurements of carbon nanotube forests for extended electrodes. **Diamond & Related Materials**, v.61, p. 70-75, 2016.

EBBRECHT, M.; FAERBER, M.; ROHMUND, F.; SMIRNOV, V. V.; STELMARK, O.; HUISKEN, F. CO₂-laser-driven production of carbon clusters and fullerenes from the gas phase. **Chemical Physics Letters**, v.214, p. 34-38, 1993.

ERBAY, C.; YANG, G.; FIQUEIRO, P.; SADR, R.; YU, C. Three-dimensional porous carbon nanotube sponges for high-performance anodes of microbial fuel cells. **Journal of Power Sources**, v. 298, p.177-183, 2015.

FAN, X.; WANG, T.; GUO, Y.; GONG, H.; XUE, H.; GUO, H.; GAO, B.; HE, J. Synthesis of ordered mesoporous TiO₂-Carbon-CNTs nanocomposite and its efficient photoelectrocatalytic methanol oxidation performance. **Microporous and Mesoporous Materials**, v. 240, p. 1-8, 2017.

FERREIRA, O. P. **Nanotubos de carbono: preparação e caracterização**. 2003. 36f. Monografia apresentada ao Instituto de Química da UNICAMP, Campinas, 2003.

FISHER, M. V. T. **Síntese de nanotubos de carbono pela técnica de deposição catalítica química em fase vapor**. 2010. 49f. Dissertação (Mestrado de Nanociências), curso de pós-graduação em nanociências, Centro Universitário Franciscano-UNIFRA, Santa Maria, 2010.

FLAHAUT, E.; LAURENT, C.; PEIGNEY, A. Catalytic CVD synthesis of double and triple-walled carbon nanotubes by the control of the catalyst preparation. **Carbon**, v. 43, p. 75-383, 2005.

GARCIA, A. P. **Síntese de óxido de zinco nanoestruturado por combustão em solução e caracterização de propriedades microestruturais e atividade fotocatalítica**. 2011. 60f. Dissertação para obtenção do título de Mestre em Engenharia, Programa de Pós-Graduação em Engenharia de Minas, Metalúrgica e de Materiais -UFRGS, 2011.

GETHARD, K.; SAE-KHOW, O.; MITRA, S. Water desalination using carbon nanotube-enhanced membrane distillation. **ACS Appl. Mater. Interfaces**, v. 3, p.110-114, 2011.

GOODING, J. J.; CHO, A.; LIU, J.; LOSIC, D.; SHAPTER, J.G.; HIBBERT, D. B. The effects of the lengths and orientations of single-walled carbon nanotubes on the electrochemistry of nanotube-modified electrodes. **Electrochem.Comm.**, v. 9, p. 1677-1683, 2007.

GUAN, L.; LI, H.; SHI, Z.; GU, Z. Single-walled carbon nanotube fibers, films and balls. **Solid State Communications**, v. 141, p. 459–463, 2007.

GUI, BY. X.; LI, H.; WANG, K.; WEI, J.; JIA, Y.; LI, Z.; LI, L.; FAN, A.; CAO, H.; ZHU, D.; WU, X. Recyclable carbon nanotube sponges for oil absorption. **Acta Materialia**, v. 59, p. 4798-4804, 2011.

GUI, BY. X.; WEI, J.; WANG, K.; CAO, A.; ZHU, H.; JIA, H.; SHU, Q.; Wu, D. Carbon Nanotube Sponges. **Adv. Mater.**, v.22, p.617-621, 2009.

GUILLORN, M. A. Time-resolved diagnostics of single wall carbon nanotube synthesis by laser vaporization. **Applied Surface Science**, v. 197, p. 552–562, 2002.

GUO P.S.; SUN Z.; CHEN Y.W.; ZHENG Z.H. A novel approach to mass synthesis of raw CNTs for printed field emission cathodes by chemical vapor deposition. **Materials Letters**, v. 60, p. 966-969, 2006.

GUODONG, T.; TETSU M. Synthesis of single-walled carbon nanotubes by arc vaporization under high gravity condition. **Thin Solid Films**, v. 518, p. 3541-3545, 2010.

HARRIS, P. J. F. Solid state growth mechanisms for carbon nanotubes. **Carbon**, v.45, p. 229-239, 2007.

HART A. J.; TAYLOR H. K.; SLOCUM A. H. 2D and 3D growth of carbon nanotubes on substrates, from nanometer to millimeter scales. **International Journal of Nanomanufacturing**, v. 1, p. 701-709, 2007.

HARTELY, P.A.; PARFITT, G.D.; L.B. Pollack, The role of the van der Waals force in the agglomeration of powders containing submicron particles, **Powder Technology**. V. 42, p. 35-46, 1985.

HASHIM, D. P.; NARAYANAN, N. T.; ROMO-HERRERA, J. M.; CULLER, D. A.; HAHM, M. G.; LEZZI, P.; SUTTLE, J. R.; KELKHOFF, D.; MUNOZ-SANDOVAL, E.; GANGULI, S.; ROY, A. K.; SIMITH, D. J.; VAJTAI, R.; SUMPTER, B. G.; MEUNIER, V.; TERRONES, H.; TERRONES, M.; AJAYAN, P. M. Covalently bonded three-dimensional carbon nanotube solids via boron induced nanojunctions. **Scientific Reports**, v. 2, p. 1-8, 2012.

HCINI, S.; SELMI, A.; RAHMOUNI, H.; OMRI, A.; BOUAZIZI, M. L. Structural, dielectric and complex impedance properties of $T_{0.6}Co_{0.4}Fe_2O_4$ (T=Ni, Mg) ferrite nanoparticles prepared by sol gel method. **Ceramics International**, v. 43, p. 2529-2536, 2017.

HEATH, T.L. **The Method of Archimedes**, Cambridge the University Press, London, 1912.

HEIGHT, M. J.; HOWARD, J. B.; TESTER, J. W.; SANDE, J. B. V. Flame synthesis of single-walled carbon nanotubes. **Carbon**, v. 42, p. 2295-2307, 2004.

HOTZE, E. M.; PHENRAT, T.; LOWRY, G. V. Nanoparticle aggregation: challenges to understanding transport and reactivity in the environment. **J Environ Qual.**, v. 39, p. 1909-1924, 2010.

HOYOS-PALACIO, L. M.; GARCIA, A. G.; PÉREZ-ROBLES J.F.; GONZÁLEZ, J.; MARTÍNEZ, H. V. Catalytic effect of Fe, Ni, Co and Mo on the CNTs production. **IOP Conf. Series: Materials Science and Engineering**, v. 59, p. 012005-1-012005-8, 2014.

HUANG, L.; WU, B.; CHEN, J.; XUE, Y.; LIU, Y.; KAJIURA, H.; LI, Y. Synthesis of single-walled carbon nanotubes by an arc-discharge method using selenium as a promoter. **Carbon**, v. 49, p. 4792-4800, 2011.

HUANG, Y.; TANG, Y.; WANG J.; CHEN Q. Synthesis of MgFe_2O_4 nanocrystallites under mild conditions. **Materials Chemistry and Physics**, v. 97, p. 394-397, 2006.

HUANJUN, L.; LUNHUI, G.; ZUJIN, S.; ZHENNAN, G. Direct synthesis of high purity single-walled carbon nanotube fibers by arc discharge. **Physical Chemistry**, v.108, p.4573-4575, 2004.

HUCZKO, A. Synthesis of aligned carbon nanotubes. **Applied. Physics A**, v. 74, p. 617-638, 2002.

ICHIYANAGI, Y.; KUBOTA, M.; MORITAKE, S.; KANAZAWA, Y.; YAMADA, T.; UEHASHI, T. Magnetic properties of Mg-ferrite nanoparticles. **Journal of Magnetism and Magnetic Materials**, v. 310, p. 2378-2380, 2007.

IJIMA, S. Helical Microtubules of graphitic carbon. **Nature**, Vol. 354, 56-58, 1991.

IQBAL, N.; WANG, X.; BABAR, A. A.; YU, J.; DING, B. Highly flexible NiCo_2O_4 /CNTs doped carbon nanofibers for CO_2 adsorption and supercapacitor electrodes. **Journal of Colloid and Interface Science**, v. 476, p.87-93, 2016.

ISHIGAMI, M.; CUMINGS, J.; ZETTL, A.; CHEN, S. A simple method for the continuous production of carbon nanotubes. **Chemical Physics Letters**, v. 319, p. 457-459, 2000.

IZADI, N.; RASHIDI, A. M.; HORRI, B. H.; MOSOUDI, M. R.; BOZORGZADEH, H. R.; ZERAATKAR, A. Growth of single-walled carbon nanotubes on a Co-Mo-MgO supported catalyst by the CVD of methane in a fixed bed reactor: Model setting and parameter estimation. **Solid State Sciences**, v.13, p. 1242-1250, 2011.

JAIN, S. R.; ADIGA, K. C. A New approach to thermochemical calculations of condensed fuel-oxidizer mixtures. **Combustion and Flame**, v. 40, p.71-79, 1981.

JAURIS, I.; KAUFMANN, C. G.; SILVA A. P. T.; VILABA, B. T.; DIAS Y. P.; ALVES M. P.; RAFFIN R.; OREIRA, E. C.; FAGAN, S. B. Produção de nanotubos de carbono via técnica de deposição química de vapor. **Disc. Scientia. Série: Ciências Naturais e Tecnológicas**, v. 12, p. 125-138, 2011.

JEEVANANDA, T.; SIDDARMAIAH; KIM, N. H.; HEO, S-B.; LEE, J. H. Synthesis and characterization of polyaniline-multiwalled carbon nanotube nanocomposites in the presence of sodium dodecyl sulfate. **Polym. Adv. Technol.**, v. 19, p. 1754-1762, 2008.

JEONG, H.D.; LEE J.H.; LEE B.G.; JEONG, H.J.; LEE, G.W.; BANG, D.S.; Cho D.H.; PARK, Y.B.; JHEE, K.H. Effect of few-walled carbon nanotube crystallinity on electron field emission property. **Carbon Letters**, v. 11, 207, 2011.

JORIO A. DRESSELHAUS M. S., DRESSELHAUS G. **Carbon Nanotubes**, SpringerVerlag, Heidelberg, 2008.

JUNAID, M.; AZHARKHAN, M.; IQBAL, F.; MURTAZA, G.; AKHATAR, M.; AHMAD, M.; SHAKIR, I.; WARSI, M. F. Structural, spectral, dielectric and magnetic properties of Tb–Dy doped Li–Ni nano-ferrites synthesized via micro-emulsion route. **Journal of Magnetism and Magnetic Materials**, v. 428, p. 204-212, 2017.

JUNG, S.H.; KIM, M. R.; JEONG, S.H.; KIM, S.U.; LEE, K.H.; LEE, O.J.; SUH, J.H.; PARK, C.K. High-yield synthesis of multi-walled carbon nanotubes by arc discharge in liquid nitrogen. **Appl. Phys. A**, v. 76, p.285–286, 2003.

KAO, E.; YANG, C.; WARREN, R.; KOZINDA, A.; LIN, L. ALD titanium nitride on vertically aligned carbon nanotube forests for electrochemical supercapacitors. **Sensors and Actuators A**, v. 240, p. 160-166, 2016.

KARTHIKEYAN, S.; MAHALINGAM, P.; KARTHIK, M. Large scale synthesis of carbon nanotubes. **e-Journal of Chemistry**, p. 1-12, 2009.

KATSNELSON, M. I. Graphene: carbon in two dimensions. **Materials today**, v. 10, p.20-28, 2007.

KAUFMANN, C. G. Jr. **Síntese de nanotubos de carbono em meio aquoso**. 2012. 100f. Dissertação (Mestrado de Nanociências), curso de pós-graduação em nanociências, Centro Universitário Franciscano-UNIFRA, Santa Maria, 2012.

KHAN, H. PM-2201-Microscopia eletrônica de varredura e microanálise química [acesso em 06 de julho de 2017]. Disponível em:
http://www.angelfire.com/crazy3/qfl2308/1_multipart_xF8FF_4_MEV_PMI-2201.pdf

KHOT, A.B.; SALUNKHE, N. D.; PHADATARE, M.R.; PAWAR, S. H. Induction heating studies of combustion synthesized MgFe_2O_4 nanoparticles for hyperthermia applications. **Journal of Magnetism and Magnetic Materials**, v.332, p 48-51, 2013.

KIANG, C. H.; BETHUME, D. S.; DE VRIES, M. S.; GORMAN, G.; SAVOY, R.; VAZQUEZ, J.; BEYERS, R. Cobalt-catalyzed growth of carbon nanotubes with single-atomic-layer walls. **Nature**, v. 363, p.605-607, 1993.

KING, R. D.; ROWLAND, J.; OLIVER, S. G.; YOUNG, M.; AUBREY, W.; BYRNE, E.; LIAKATA, M.; MARKHAM, M.; PIR, P.; SOLDATOVA, N.; SPARKES, A.; WHELAN, K. E.; CLARE, A. Automation of Science. **Science**, v. 324, p. 85-88, 2009.

KITSUGI, T.; YAMAMURO, T.; NAKAMURA, T.; OKA, M. Transmission electron microscopy observations at the interface of bone and four types of calcium phosphate ceramics with different calcium/phosphorus molar ratios. **Biomaterials**, v. 16, p. 1101-1107, 1995.

KITSUGI, T.; YAMAMURO, T.; NAKAMURA, T.; OKA, M. Transmission electron microscopy observations at the interface of bone and four types of calcium phosphate ceramics with different calcium/phosphorus molar ratios. **Biomaterials**, v. 16, p. 1101-1107, 1995.

KIZU, T.; AIKAWA, S.; NISHIKAWA, E. Carbon nanotube synthesis by arc discharge in water using metal cathodes. **e-J. Surf. Sci. Nanotech.**, v. 8, p. 203-206, 2010.

KOKAI, F.; NOZAKI, I.; OKADA, T.; KOSHIO, A.; KUZUMAKI, T. Efficient growth of multi-walled carbon nanotubes by continuous-wave laser vaporization of graphite containing B4C. **Carbon**, v. 49, p. 1173-1181, 2011.

KOLESKE, J. V. **Paint and Coating Testing Manual, 15rd, ASTM International**, Bridgeport, 2012.

KONG, J.; CASSEL, A. M.; DAIA, H. Chemical vapor deposition of methane for single-walled carbon nanotubes. **Chemical Physics Letters**, v. 292, p. 567-574, 1998.

KOZULIN, A. A.; VOROZHTSOV, S. A.; KULKPV, S. S.; TEIPEL, U.; KULKOV, S. N. Ultrasonic deagglomeration of aluminum nanopowders with multi-walled carbon nanotube mixtures. **AIP Conference Proceedings**, v. 1683, p. 020102(1-4), 2015.

KREUPL, F.; GRAHAM, A. P.; DUESBERG, G. S.; STEINHÖGL, W.; LIEBAU, M.; UNGER, E.; HÖNLEIN, W. Carbon nanotubes in interconnect applications. **Microelectronic Engineering**, v. 64, p. 399-408, 2002.

KROTO, H.W.; HELTH, J. R.; O'BRIEN, S. C.; CURL, R. F.; SMALLEY, R. E. C60 Buckminsterfullerene. **Nature**, Vol. 318, p. 162-163, 1985.

KUBOTA, M.; KANAZAWA, Y.; NASU, K.; MORITAKE, S.; HAWAJI, H.; ATAKE, T.; ICHIYANGI, Y. Effect of treatment on magnetic MgFe_2O_4 nanoparticles. **Journal of Thermal Analysis and Calorimetry**, v. 92, p. 461-463, 2008.

KURIAN, J.; MATHEW, M. J. A facile approach to the elucidation of magnetic parameters of CuFe_2O_4 nanoparticles synthesized by hydrothermal route. **Journal of Magnetism and Magnetic Materials**, v. 428, p.204-212, 2017.

LABUNOV, V. A.; BASAEV, A. S.; SHULITSKI, B. G.; SHAMAN, Y. P.; KOMISSAROV, I.; PRUDNIKAVA, A. L.; TAY, B. K.; SHAKERZADEH, M. Growth of few-wall carbon nanotubes with narrow diameter distribution over Fe-Mo-MgO catalyst by methane/acetylene catalytic decomposition. **Nanoscale Research Letters**, v. 7, 102, 2012.

LAMBERT, J. M.; AJAYAN P. M.; BERNIER P.; PLANEIX J. M. Improving conditions towards isolating single-shell carbon nanotubes. **Chem Phys Lett**, v. 226, p.364-371, 1994.

LARRUDÉ, D. R. G. **Nanotubos de carbono decorados com partículas de cobalto**. 2007. 100f. Dissertação de mestrado do Programa de Pós-Graduação em Física da PUC-Rio.

LEE-DESAUTELS, R. Theory of van der Waals forces as applied to particles **Materials. Educ. Reso. for Part. Techn.**, v. 051, p. 1-6, 2005.

LEPRO, X.; LIMA, M. D.; BAUGHMAN, R. H. Spinnable carbon nanotube forests grown on thin, flexible metallic substrates. **Carbon**, v. 48, p.3621-3627, 2010.

LEVCHENKO, I.; VOLOTSKOVA, O.; SHASHURIN, A.; RAITSES, Y.; OSTRIKOV, K.; KEIDAR M. The large-scale production of graphene flakes using magnetically enhanced arc discharge between carbon electrodes. **Carbon**, v. 48, p. 1-5, 2010.

LI, N. W. Z.; ZHAO, K.; ZUJIN S.; GU, Z.; XU, S. Synthesis of single-wall carbon nanohorns by arc-discharge in air and their formation mechanism. **Carbon**, v. 48, p.1580-1585, 2010.

LI, Y.; ZHAO, M.; CHEN, J.; FAN, S.; LIANG, J.; DING, L.; CHEN, S. Self-assembled NiFe₂O₄/carbon nanotubes sponge for enhanced glucose biosensing application. **Applied Surface Science**, v. 362, p. 115-120, 2016.

LI, N.; MICHELL, D. T.; LEE, K. P.; MARTIN, C. R. A Nanostructured Honeycomb Carbon Anode. **Journal of The Electrochemical Society**, v.150, p. 979-984, 2003.

LI, Q. W.; YAN, H; CHENG, Y.; ZHANG J.; LIU Z. A scalable CVD synthesis of high-purity single-walled carbon nanotubes with porous MgO as support material. **J. Mater. Chem**, v.12, p. 1179-1183, 2002.

LI, Y. Y.; HSIEH, C. C. Synthesis of carbon nanotubes by combustion of a paraffin wax candle. **Micro & Nano Letters**, v. 2, p. 63-66, 2007.

LI, Y.; XIE, S.; ZHOU, W.; TANG, D.; LIU, Z.; ZOU, X.; WANG, G. Small diameter carbon nanotubes synthesized in an arc-discharge. **Carbon**, v.39, p.1421-1446, 2001.

LIMA, M. D. **Síntese de Nanotubos de carbono por deposição química de vapor catalisada: correlação entre parâmetros de processo e características estruturais**. Tese de doutorado apresentada ao Programa de Pós-Graduação em Engenharia de Minas, Metalúrgica e de Materiais – PPGE3M da Escola de Engenharia da Universidade Federal do Rio Grande do Sul, 2007.

LIMA, M. D.; ANDRADE, M. J.; SKÁKALOVÁ, V.; BERGAMANN, C. P.; ROTH, S. Dynamic percolation of carbon nanotubes in liquid medium. **J. Mater. Chem.**, v. 17, p. 4846-4853, 2007.

LIU B.C.; LYU, S.C.; JUNG, S.I.; KANG, H. K.; YANG, C.W.; PARK, J.W.; PARK, C.Y.; LEE, C.J. Single-walled carbon nanotubes produced by catalytic chemical vapor deposition of acetylene over. **Chemical Physics Letters**, v.383, p.104-108, 2004.

LIU L.; MA, W.; ZHANG Z. Macroscopic Carbon Nanotube Assemblies: Preparation, Properties, and Potential Applications. **Small**, v.7, p. 1504-1520, 2011.

LIU Q.; LIU W.; CUI Z-M.; SONG W-G.; WAN L-J. Synthesis and characterization of 3D double branched K junction carbon nanotubes and nanorods. **Carbon**, v. 45, p. 268-273, 2007.

LIU, J.; HARRIS, A. Microwave-assisted acid digestion of alumina-supported carbon nanotubes. **Separation and Purification Technology**, v. 62, p. 602-608, 2008.

LOBO A. A.; MARTIN A. A.; ANTUNES E. F.; TRAVA-AIROLDI V. J.; CORAT E. J. **Caracterização de Materiais Carbonosos Por Espectroscopia Raman**. São José dos Campos-SP, Brasil, 2004.

LONESCU, M. I. ZHANG, Y. LI, R. SUN, X. ABOU-RACHI, H. LUSSEER, L-S. Hydrogen-free spray pyrolysis chemical vapor deposition method for the carbon nanotube growth: Parametric studies. **Applied Surface Science**, v. 257, p. 6843-6849, 2011.

MACHADO, F. M. **Nanotubos de carbono como nanoadsorventes na remoção de corantes sintéticos de soluções aquosas : um estudo experimental e teórico**. Tese de doutorado apresentada ao Programa de Pós-Graduação em Engenharia de Minas, Metalúrgica e de Materiais – PPGE3M da Escola de Engenharia da Universidade Federal do Rio Grande do Sul, 2012.

MAKHAL, A.; YAN, H.; LEMMENS, P.; PAL, S. K. Light Harvesting Semiconductor Core-Shell Nanocrystals: Ultrafast Charge Transport Dynamics of CdSe-ZnS Quantum Dots. **The Journal of Physical Chemistry C**, v. 114, n. 1, p. 627-632, 2010.

MANDAL, P.; SRINIVASA, R.; TALWAR, S.; MAJOR, S. CdS/ZnS core-shell nanoparticles in arachidic acid LB films. **Applied Surface Science**, v. 254 n.16, p.5028-5033, 2008.

MANIKANDAN, R. V.; MANGALARAJA, R.; SIDDHESWARAN, R. E.; AVILA, S. Fabrication of nanostructured clay-carbon nanotube hybrid nanofiller by chemical vapor deposition. **Applied Surface Science**, v. 258, p.4460-4466, 2012.

MEHRABAN, Z.; FARZANEH F., DADMEHRV. Catalytic chemical vapor deposition synthesis of carbon spheres. **Materials Letters**, v. 63, p. 1653-1655, 2009.

MERCHAN-MERCHAN, W.; SAVALIEV, A. V.; KENNEDY, L.; JIMENEZ W. C. Combustion synthesis of carbon nanotubes and related nanostructures. **Progress in Energy and Combustion Science**, v. 36, p. 696-727, 2010.

MINGGUANG, Y.; BINGBING, L.; YONGGANG, Z.; LIN, W.; DONGMEI, L.; TIAN, C.; GUANGTIAN, Z.; SUNDQVIST, B. Synthesis of single-wall carbon nanotubes and long nanotube ribbons with Ho/Ni as catalyst by arc discharge. **Carbon**, v. 43, p. 2894-2901, 2005.

MONTORO, L. A.; LOFRANO, R. C. Z; ROSOLEN, J. M. Synthesis of single-walled and multi-walled carbon nanotubes by arc-water method. **Carbon**, v. 43, p. 195-213, 2005.

MOODLEY, P.; LOOSC, J.; NIEMANTSVERDRIET, J.W.; THUNE, P.C. Is there a correlation between catalyst particle size and CNT diameter?. **Carbon**, v. 47, p. 2002-2013, 2009.

MORALES, S. C.; FLAHAUT, E.; SIM, E.; SLOAN, J.; GREEN, M. L. H.; SIM, R. B. Complement activation and protein adsorption by carbon nanotubes. **Molecular Immunology**, v. 43, p. 193-201, 2006.

MORTARI, S. R.; COCCO, C. R.; BARTZ, F. R.; DRESSLER, V. L.; FLORES, É.M. de M. Fast digestion procedure for determination of catalyst residues in La- and Ni-based carbon nanotubes. **Analytical Chemistry**, v. 82, p 4298–4303, 2010.

MÜLLER, J.; KREUER, K. D.; MAIER, J.; MATSUO, S.; ISHIGAME, M. A conductivity and thermal gravimetric analysis of a Y-doped SrZrO₃ single crystal. **Solid State Ionics**, v. 97, p. 421-427, 1997.

MÜLLER, K. H.; MOTSKIN, M.; PHILPOTT, A. J.; ROUTH, A. F.; SHANAHAN, C. M.; DUER, M. J.; SKEPPER, J. N. The effect of particle agglomeration on the formation of a surface connected compartment induced by hydroxyapatite nanoparticles in human monocyte-derived macrophages. **Biomaterials**, v.35, p. 1074-1088, 2014.

MUNOZ-SANDOVAL, E.; CORTES-LÓPEZ, J.; FLORES-GÓMEZ, B.; FAJARDO-DÍAZ, J.; SÁNCHEZ-SALAS, R.; LÓPEZ-URÍAS, F. Carbon sponge-type nanostructures based on coaxial nitrogen-doped multiwalled carbon nanotubes grown by CVD using benzylamine as precursor. **V. 115**, p. 409-421, 2017.

MURR, L. E.; BROWN, D.K.; ESQUIVEL, E. V.; PONDA, T.D.; MARTINEZ, F.; VIRGEN, A. Carbon nanotubes and other fullerenes produced from tire powder injected into an electric arc. **Materials Characterization**, v. 55, p. 371-377, 2005.

NADERI, A.; KESHAVARZI, P.; OROUJI, A. A. LDC–CNTFET. A carbon nanotube field effect transistor with linear doping profile channel. **Superlattices and Microstructures**, v. 50, p. 145-156, 2011.

NAN, L.; ZHIYONG, W.; KEKE, Z.; ZUJIN, S.; ZHENNAN, G.; SHUKUN, X. Large scale synthesis of N-doped multi-layered graphene sheets by simple arc-discharge method. **Carbon**, v. 48, p. 255-259, 2010.

NARLIKAR, A. V.; FU Y.Y. **Oxford Handbook of Nanoscience and Technology**, Oxford Univ. Press, New York, 2009.

NAVARRO, S.; NOYES, R. T. **The Mechanics and Physics of Modern Grain Aeration Management**, CRC Press, United States of America, 2002.

NING, G; WEI, F.; WEN, Q.; LUO, G.; WANG, Y.; JIN, Y. Improvement of Fe/MgO catalysts by calcination for the growth of single- and double-walled carbon nanotubes. **J. Phys. Chem. B**, v. 110, p. 1201-1205, 2006.

NISHIZAKA, H.; NAMURA, M.; MOTOMIYA, K.; OGAWA, Y.; UDAGAWA, Y.; TOHJI, K.; SATO, Y. Influence of carbon structure of the anode on the production of graphite

in single-walled carbon nanotube soot synthesized by arc discharge using a Fe-Ni-S catalyst. **Carbon**, v. 49, p. 3607-3614, 2011.

NOCHAIYA, T.; CHAIPANICH, A. Behavior of multi-walled carbon nanotubes on the porosity and microstructure of cement-based materials. **Applied Surface Science**, v.257, p. 1941-1945, 2011.

NORMA, F. L.; COJOCARU, C. S.; ERSEN, O.; LEGANEUX, P. L.; GANGLOFF, L.; FLEACA, C.; ALEXANDRESCU, R.; DUMITRACHE, F.; MORJAN, I. Aligned carbon nanotubes catalytically grown on iron-based nanoparticles obtained by laser induced CVD. **Applied Surface Science**, v. 254, p. 1058-1066, 2007.

O'CONNELL M. J. **Carbon Nanotube - Properties and Applications**, Boca Raton Taylor & Francis Group, 2006.

OZDEN, S.; NARAYANAN, T. N.; TIWARY, C. S.; DONG, P.; HART, H. C.; VAJTAI, R.; AJAYAN, P. M.. 3D macroporous solids from chemically cross-linked carbon nanotubes. **Small**, v. 11, p. 688-693, 2015.

PATIL, K.C.; HEGDE, M.S.; ARUNA, S.T. chemistry of combustion synthesis: properties and applications nanocrystalline oxide materials. India: **World Scientific Publishing Company Pte. Ltd**, 362, 2008.

PENG, X.;SCHLAMP, M. C.; KADAVANICH, A. V.; ALIVISATOS, A. P. Epitaxial growth of highly luminescent CdSe/CdS core/shell nanocrystals with photostability and electronic accessibility. **Journal of the American Chemical Society**, v. 119, n. 30, p. 7019-7029, 1997.

PENG, Y.; YI, Y.; LI, L.; AI, H.; WANG, X.; CHEN, L. Fe-based soft magnetic composites coated with NiZn ferrite prepared by a co-precipitation method. **Journal of Magnetism and Magnetic Materials**, v. 428, p. 148-153, 2017.

PENGA, Y; WANG, K.; YUC, M.; LIA, A.; BORDIAD, R. K. An optimized process for in situ formation of multi-walled carbon nanotubes in templated pores of polymer-derived silicon oxycarbide. **Ceramics International**, v. 43, p.3854-3860, 2017.

PERDESEN, S. F.; MYERS, A. M. **Understanding the Principles of Organic Chemistry: A Laboratory Course**, Reprint, Brooks/Cole Cengage Learning, Davis, 2011.

PÉREZ- CABERO, M.; MONZÓN, A.; RODRÍQUEZ- RAMOS, I.; GUERERO-RUÍZ, A. Syntheses of CNTs over several iron-supported catalysts: influence of the metallic precursors. **Catalysis Today**, v. 93-95, p. 681-687, 2004.

PHAM, V. H.; DICKERSON, J.H. Superhydrophobic silanized melamine sponges as high efficiency oil absorbent materials. **ACS Appl. Mater. Interfaces**, v. 6, p. 14181-14188, 2014.

POPOV, V. Carbon nanotubes: properties and application. **Materials Science and Engineering R**, v.43, p. 61-102, 2004.

POURGOLMOHAMMAD, B.; MASOUDPANAH, S.M.; ABOUTALEBI, M.R. Effect of starting solution acidity on the characteristics of CoFe_2O_4 powders prepared by solution combustion synthesis. **J. of Magnetism and Magnetic Materials**, v. 42, p. 352-358, 2017.

PRAKASH S., KULAMARVA, A. G. Recent advances in drug delivery potencial and limitations of carbon nanotubes. **Recent Patents on Drug Delivery & Formulation**, v.1, p. 214-221, 2007.

RAJI K.; THOMAS, S.; SOBHAN, C.B. A chemical kinetic model for chemical vapor deposition of carbon nanotubes. **Applied Surface Science**, v. 257, p. 10562-10570, 2011.

REDDY, M. P.; ZHOU, X. B.; HUANG, Q.; REDDY, R. R. Synthesis and Characterization of Ultrafine and Porous Structure of Magnesium Ferrite Nanospheres. **Int J Nano Stud Technol.**, v.3, p.72-77, 2014.

REN, X.; CHEN, C.; NAGATSU, M.; WANG, X. Carbon nanotubes as adsorbents in environmental pollution management: A review. **Chemical Engineering Journal**, v.170, p. 395-410, 2011.

RICHTER, H.; HERNADI, K.; CAUDANO, R.; FONSENCA, A.; MIGEON, H. N.; NAGY, S.; SCHNEIDER, S.; VANDOOOREN, J.; VAN TIGGELEN, P. J. Formation of nanotubes in low pressure hydrocarbon flames. **Carbon**, v. 34, p. 427-429, 1996.

ROCHA, I. C.L. **Síntese e Caracterização de nanocompósitos de NTCPs/ Al_2O_3 via funcionalização covalente**. Trabalho de conclusão de curso da engenharia de materiais, UFRGS, 2011.

RUXANDA, G.; STANCU, M.; VIZIREANU, S.; DINESCU, G.; CIUPARU. Varieties of carbon nanostructures obtained by the AC arc discharge method. **Journal of Optoelectronics and Advanced Materials**, v. 10, p. 2047-2051, 2008.

SAITO R.; GRUNEIS, A.; SAMSONIDZE, Ge. G.; BRARR, V. W.; DRESSELHAUS, G. Double resonance Raman spectroscopy of single-wall carbon nanotubes. **New Journal of Physics**, v. 5, p. 157.1-157.15, 2003.

SALVET, J. P.; BONARD, N.H.; THOMSON, A. J.; KULIK, L.; BENOIT, W. Mechanical properties of carbon nanotubes. **Appl. Phys. A**, v. 69, p. 255-260, 1999.

SANO, N.; NAKANO, J.; KANKI, T. Synthesis of single-walled carbon nanotubes with nanohorns by arc in liquid nitrogen. **Carbon**, v.42, p. 667-691, 2004.

SARWAKE, P. B.; KIM J-K.; KIM, H-K.; KIM, H-T. High specific surface area TEOS-based aerogels with large pore volume prepared at an ambient pressure. **Applied Surface Science**, v. 254, p.574-579, 2007.

SEIXAS, A. L. da R. **Purificação de nanotubos de carbono**. 2010. 78f. Dissertação (Mestrado de Nanociências), curso de pós-graduação em nanociências, Centro Universitário Franciscano-UNIFRA, Santa Maria, 2010.

SERRANO, M. C.; GUITIÉRREZ, M. C.; DEL MONTE, F. Role of polymers in the design of 3D carbon nanotube-based scaffolds for biomedical applications. **Progress in Polymer Science**, v. 39, p. 1448-1471, 2014.

SHI, P.; ZOU, H.; LI, X.; JIANG, K.; CHEN, T. Continuous production of liquid reclaimed rubber from ground tire rubber and its application as reactive polymeric plasticizer. **Polymer Degradation and Stability**, v. 99, p.166-175, 2014.

SHI, Z.; LIA, Y.; ZHOU, X.; GUA, Z.; ZHANG, Y.; IJIMA, S.; ZHOU, L.; TO YUE, K.; ZHANG, S. Mass-production of single-wall carbon nanotubes by arc discharge method. **Carbon**, v.37, p.1449-1453, 1999.

SHING-DAR, W.; MING-HAO, C.; JEN-JUI, C.; HSUN-KAI, C.; KENNETH, M-D.L. Unusual morphologies of carbon nanoparticles obtained by arc discharge in deionized water. **Carbon**, v. 43, p. 1317-1339, 2005.

SIDDIQA A.; SHAHID, A.; GILL, R. Silica decorated CNTs sponge for selective removal of toxic contaminants and oil spills from water. **Journal of Environmental Chemical Engineering**, v. 3, p. 892-897, 2015.

SILVA, W.; SEARA, L. M.; CALADO, H. D. R.; FERLAUTO, A. S.; PANIAGO, R. M.; LEITE, C. F.; SILVA, G. G. Surface properties of Oxidized and Aminated Multi-Walled Carbon Nanotubes, **J. Braz. Chem. Soc.**, v. 23, p.1078-1086, 2012.

SINHA, N. Carbon nanotubes for biomedical applications. **Ieee Transactions on Nanobioscience**, v. 4, p. 180-195, 2005.

SINOTT, S.B.; ANDREW, ; QIANA, D.; RAO, A.M.; MAO, Z.; DICKEY, E.C.; DERBYSHIRE F. Model of carbon nanotube growth through chemical vapor deposition. **Chemical Physics Letters**, v. 315, p. 25-30, 1999.

SOMANATHAN, T.; PANDURAGAN, A. Catalytic activity of Fe, Co and Fe-Co-MCM-41 for the growth of carbon nanotubes by chemical vapor deposition method. **Applied Surface Science**, v. 254, p.5643-5647, 2008.

SOUSA, V.C.; SAGADÃES, A.M.; MORELLI, M.R.; KIMINAMI, R. H.G.A. Combustion synthesized powders for varistor ceramics. **International Journal of Inorganic Materials**, v.1, p. 235-241, 1999.

SU, B-L.; SANCHEZ, C.; YANG, X-Y. **Hierarchically Structured Porous Materials**, Wiley-VCH Verlag & Co. KGaA, Germany, 2012.

SU, Y.; YANG, Z.; WEI, H.; KONG, E. S-W.; ZHANG, Y. Synthesis of single-walled carbon nanotubes with selective diameter distributions using DC arc discharge under CO mixed atmosphere. **Applied Surface Science**, v. 257, p. 3123-3127, 2011.

TAN, S. H.; GOAKA J. C.; HONGA S. C.; LEE, N. Purification of single-walled carbon nanotubes using a fixed bed reactor packed with zirconia beads. **Carbon**, v. 46, p. 245-254, 2008.

TEIXEIRA, S.; PACHECO, X. **Delphi 5, Guia do desenvolvedor**. Editora Campus Ltda., v.2, p. 4-10, 2000.

TIAN, Y.; LU, F.; XING, M.; RAN, J.; FU, Y.; PENG, Y.; LUO, X. Upconversion luminescence properties of $\text{Y}_2\text{O}_3\text{:Er}^{3+}@\text{Y}_2\text{O}_3\text{:Yb}^{3+}\text{,Tm}^{3+}$ core-shell nanoparticles prepared via homogeneous co-precipitation. **Optical Materials**, v. 64, p.58-63, 2017.

TING, J-M.; LI, T-P.; CHANG, C-C. Carbon nanotubes with 2D and 3D multiple junctions. **Carbon**, v.42, p. 2997-3002, 2004.

TO, D.; DAVE, R.; YIN, X.; SUNDARESAN, S. Deagglomeration of Nanoparticle Aggregates via Rapid Expansion of Supercritical or High-Pressure Suspensions. **AIChE Journal**, v. 55, p. 2807-2826, 2009.

TORII, M.; KOSAKA, T.; MAEDA, T.; RIKUKAWA, H. Low temperature sinterable oxide magnetic material, **United States Patent (4,540,500)**, 1985.

TRALLERO- GINER, C.; COMAS, F.; MARQUES, G.; TALLMAN, R.; WEINSTEIN, B. Optical phonons in spherical core/shell semiconductor nanoparticles: Effect of hydrostatic pressure. **Physical Review B**, v.82, n. 20, p. 205426, 2010.

TRAN, K.; HEINRICHS, B.; COLOMER, J.F.; PIRARD, J.P.; LAMBERT, S. Carbon nanotubes synthesis by the ethylene chemical catalytic vapour deposition (CCVD) process on Fe, Co, and Fe-Co/ Al_2O_3 sol-gel catalysts. **Applied Catalysis A**, v. 318, p. 63-69, 2007.

TRÉPANIER, M.; DALAI, A. K.; ABATZOGLOU, N. Synthesis of CNT-supported cobalt nanoparticle catalysts using a microemulsion technique: Role of nanoparticle size on reducibility, activity and selectivity in Fischer-Tropsch reactions. **Applied Catalysis A: General**, v. 374, p.79-86, 2010.

TREVISAN, L. S. **Reator de arco elétrico submerso em meio líquido para síntese de nanotubos de carbono**. 2009. 56f. Dissertação (Mestrado de Nanociências), curso de pós-graduação em nanociências, Centro Universitário Franciscano-UNIFRA, Santa Maria, 2009.

TRISTÃO, J. C. **Síntese, Caracterização e Aplicação de Perovskitas a Base de Ferro e Molibdênio para a Síntese de Nanotubos de Carbono por CVD**. Dissertação de Mestrado, UFMG, 2007.

TROJANOWICZ, M. Analytical applications of carbon nanotubes: a review. **Trends in Analytical Chemistry**, v. 25, p. 480-489, 2006.

TZITZIOS, V.; GEORGAKILAS, V.; OIKONOMOU, E.; KARAKASSIDES, M.; PETRIDIS, D. Synthesis and characterization of carbon nanotube/metal nanoparticle composites well dispersed in organic media. **Carbon**, v. 44, p. 848-853, 2006.

UPADHYAYULA, V. K. K.; DENG, S.; MITCHELL, M. C.; SMITH, G. B. Application of carbon nanotube technology for removal of contaminants in drinking. **Science of the Total Environment**, v. 408, p. 1-13, 2009.

VALCÁCEL, M.; SIMONET, B.; CÁRDENAS S.; SUÁREZ, B. Present and future applications of carbon nanotubes to analytical science. **Anal Bioanal Chem**, v. 382, p.1783-1790, 2005.

VAZQUEZ, J.; BEYERS, R. Cobalt-catalysed growth of carbon nanotubes with single atomic-layer walls. **Nature**, v. 363, p.605-607, 1993.

WALL, R. L. V. Flame synthesis of substrate-supported metal-catalyzed carbon nanotubes. **Chemical Physics Letters**, v. 324, p. 217-223, 2000.

WALKER, P. L.; RAKSZAWSKI, J. F.; IMPERIAL, G. R. Carbon Formation from Carbon Monoxide-Hydrogen Mixtures over Iron Catalysts. I. Properties of Carbon Formed. **J. Phys. Chem.**, v. 63, p. 133-140, 1959.

WALTZ, D.; BUCHANAN, B. G. Automating Science. **Science**, v. 324, p.43-44, 2009.

WANG, H. S.; LI, T. H.; JIA, W. L.; XU, H. Y. Highly selective and sensitive determination of dopamine using a Nafion/carbon nanotubes coated poly(3-methylthiophene) modified electrode. **Biosens Bioelectron.**, v. 22, p. 664-669, 2006.

WANG, S-D.; Ming-Hao CHANG, M-H.; CHENG, J-J.; CHANG, H-K.; LAN, K. Unusual morphologies of carbon nanoparticles obtained by arc discharge in deionized water. **Carbon**, v. 43, p. 1317-1339, 2005.

WANG, Y.; WEI, F.; LUO, G.; YU, H.; GU, G. The large-scale production of carbon nanotubes in a nano-agglomerate fluidized-bed reactor. **Chemical Physics Letters**, v.364, p. 568-572, 2002.

WEISS, C.; AGHABI, S. Automation of CO₂ laser output power measurement as a function of the absorber gas pressure in a cell located inside or outside the laser cavity. **Optics & Laser Technology**, v. 43, p.451-460, 2011.

WU, H-L.; MA, C-C. M.; YANG, Y-T.; KUAN, H-C.; YANG, C-C.; CHIANG C-L. Morphology, Electrical Resistance, Electromagnetic Interference Shielding and Mechanical Properties of Functionalized MWCNT and Poly(ureaurethane) Nanocomposites. **Journal of Polymer Science: Part B: Polymer Physics**, v. 44, p.1096-1105, 2006.

XAVIER, C. S.; CANDEIA, R. A.; BERNARDI, M. I. B.; LIMA, S. J. G.; LONGO, E.; PACKOCIMAS, C. A.; SOLEDADE, L. E. B.; SOUZA, A. G.; SANTOS, M. G. Effect of modifier on the properties of MgFe₂O₄ and ZnFe₂O₄ pigments. **Journal of Thermal Analysis and Calorimetry**, V. 87, p.709-713, 2007.

XING G.; JIA S.; SHI Z. The production of carbon nano-materials by arc discharge under water or liquid nitrogen. **New Carbon Materials**, v.22, p. 337–341, 2007.

XING, G.; JIA, S.; SHI, Z. Influence of magnetic field parallel to the arc on the formation of carbon nano-materials by arc discharge in water. **Carbon**, v. 47, p. 2131-2133, 2009.

XU, B.; GUO, J.; WANG, X.; LIU, X.; ICHINOSE, H. Synthesis of carbon nanocapsules containing Fe, Ni or Co by arc discharge in aqueous solution. **Carbon**, v. 44, p. 2631-2634, 2006.

XUESONG, L.; HONGWEI, Z.; BIN, J.; JUN, D.; XU, C.; DEHAI, W. High-yield synthesis of multi-walled carbon nanotubes by water-protected arc discharge method. **Carbon**, v. 41, p. 1645-1687, 2002.

YACAMÀN, J.; MIKI-YOSHIDA, M.; RENDÒN, L.; SANTIESTEBAN, J. G. Catalytic growth of carbon microtubules with fullerene structure. **Appl. Phys. Lett.**, v. 62, p.202-204, 1993.

YAO, M.; LIU B.; ZOU, Y.; WANG, L.; DONGMEI, T. C.; ZOU, G.; SUNDQVIST, B. Synthesis of single-wall carbon nanotubes and long nanotube ribbons with Ho/Ni as catalyst by arc discharge. **Carbon**, v. 43, p 2894–2901, 2005.

YAO, Y.; WANG, R.; WEI, D.; DU, D.; LIANG, J. Investigation of carbon nanotube deposits and their formation conditions by an arc-plasma method in water. **Nanotechnology**, v. 15, p. 555-558, 2004.

YEH, C.L.; CHIANG, C.H. Effects of metal carbides as additives on combustion synthesis of $Ti_3(Al,Sn)C_2$ solid solutions. **J. of Alloys and Compounds**, v. 694, p. 1154-1159, 2017.

YEN, Y-W.; HUANG, M-D.; LIN, F-J. Synthesize carbon nanotubes by a novel method using chemical vapor deposition-fluidized bed reactor from solid-stated polymers. **Diamond & Related Materials**, v. 17, p.567-570, 2008.

ZEINELDIN R.; AL-HAIK M.; HUDSON L. G. The role of polyethylene glycol integrity in specific receptor targeting of carbon nanotubes to cancer cells. **NanoLetters**, v. 9, p. 751-757, 2009.

ZENG, H.; ZHU, L.; HAO, G.; SHENG, R. Synthesis of various forms of carbon nanotubes and AC Arc Discharge. **Carbon**, v. 36, p. 259-261, 1998.

ZHANG, Q.; ZHAO, M.; HUANG, J.; QIAN, W.; WEI, F. Selective synthesis of single/double/multi-walled carbon nanotubes on MgO-supported Fe **Catalyst. Chin J Catal.**, v.29, p. 1138-1144, 2008.

ZHANG, Y.; CAI, Y.; SU, S. Determination of dopamine in the presence of ascorbic acid by poly (styrene sulfonic acid) sodium salt/single-wall carbon nanotube modified glassy carbon electrode. **Anal Biochem.**, v. 350, p. 285-291, 2006.

ZHANG, Z. J.; WANG, B.C.; YIN J.S. Temperature dependence of cation distribution and oxidation state in magnetic Mn-Fe ferrite nanocrystals. **Journal of American Chemistry Society**, v. 120, p. 1800-1804, 1998.

ZHANG, Z.; WANG, W. Solution combustion synthesis of $CaFe_2O_4$ nanocrystal as a magnetically separable photocatalyst. **Materials Letters**, v. 133, p.212-215, 2014.

ZHAO, T.; LIU, Y.; ZHU, J. Temperature and catalyst effects on the production of amorphous carbon nanotubes by a modified arc discharge. **Carbon**, v. 43, p. 2907-2912, 2005.

ZHOU Q.; KAIHUI, L.; XIONG, S.; WANG, F.; LIN, L. Direct synthesis of self-aligned single-walled carbon nanotubes on paper. **Carbon**, v.50, p. 1179-1185, 2012.

ZHU H. W.; LIA, X. S.; JIANGA, B.; XUA, C. L.; ZHUA, Y. F.; WUA D. H.; CHENB, X. H. Formation of carbon nanotubes in water by the electric-arc technique. **Chemical Physics Letters**, v. 366, p. 664-669, 2002.

ZOU, X-P.; ABE, H.; SHIMIZU, T.; ANDO, A.; TOKUMOTO, H.; ZHU, S-M.; ZHOU, H-S. Growth of straight carbon nanotubes by simple thermal chemical vapor deposition. **Trans. Nonferrous Met. SOC. China**, v 1, p.689-691, 2006.